

**AB INITIO BERECHNUNGEN
ZU INFRAROT-SPEKTREN
VON STARKEN SÄUREN UND BASEN**

Axel Hayd

1975

AB INITIO BERECHNUNGEN ZU INFRAROT-SPEKTREN VON
STARKEN SÄUREN UND BASEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades für
den Fachbereich Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München



vorgelegt von
Axel Hayd
München
1975

1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. E. G. Weidemann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Bopp
Tag der mündlichen Prüfung: 26. 9. 1975



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	1
1. Kapitel: Berechnung der Extinktion, Allgemeines	5
2. Kapitel: Berechnung der molekularen Größen	12
a) Potentialfläche und Dipol- operator	12
b) Energieniveaus und Über- gangsmomente	19
3. Kapitel: Induktionswechselwirkung	25
a) Berechnung der Extinktion	25
b) Das H_5O_2^+ -Spektrum	36
c) Das H_3O_2^- -Spektrum	39
4. Kapitel: Proton-Dispersionswechselwirkung	43
5. Kapitel: Leitfähigkeit und Absorption	53
6. Kapitel: Fermiresonanz	59
7. Kapitel: Polarisierbarkeit und Absorption	67
8. Kapitel: Einfluß des Wassers auf symme- trische Wasserstoffbrücken	78
9. Kapitel: Stabilität von H_5O_2^+ und H_3O_2^- in Wasser	86
10. Kapitel: Zusammenfassung	90

ANHANG

	Seite
Anhang A1: Abweichung vom Lambert-Beer- schen Gesetz	92
Anhang A2: Berechnung der Äquipotential- linien	93
Anhang A6a: Fermiresonanz	95
Anhang A6b: Fermiresonanz	97
Anhang A7: Relation zwischen Polarisier- barkeit und Relaxation	98
Bilder A1 bis A14	101
Tabellen A1 und A2	114
Literatur	118

EINLEITUNG

Bei starken Säuren in wässriger Lösung wird im IR-Spektrum unterhalb 4000 cm^{-1} eine kontinuierliche Absorption beobachtet¹, deren Intensität sich mit der Konzentration der gelösten Säure ändert. Sie ist maximal bei einem Verhältnis 2:1 von Wasser und gelöster Säure². Ein sehr ausgeprägtes, aber bei kleinen Wellenzahlen schwächeres Kontinuum, haben auch starke Basen in wässriger Lösung³. Auffällig an diesen Kontinua ist die große Absorptionsintensität verglichen mit der des Wassers und anderer Lösungsmittel.

Die kontinuierliche Absorption der Säurelösungen wird auf die Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Wassermolekülen im H_5O_2^+ zurückgeführt⁴. In analoger Weise wird die H-Brücke des Komplexes H_3O_2^- für die starke Absorption von Basenlösungen verantwortlich gemacht.

Als Ursachen für das Auftreten des Kontinuums wurden bisher hauptsächlich zwei Mechanismen diskutiert.

- 1) Die Induktionswechselwirkung⁵ zwischen den H-Brücken und in der Lösung vorhandenen Ionen oder polaren Molekülen. Diese wird besonders stark, da es sich bei den Konfigurationen H_5O_2^+ und H_3O_2^- in wässriger Lösung um besonders leicht polarisierbare H-Brücken handelt, wobei die Polarisation durch die Verschiebung des Protons in der H-Brücke und die damit verbundene Elektronenverschiebung verursacht wird⁶.
- 2) Die Proton-Dispersions- und Resonanzwechselwirkung⁷, die ebenfalls durch die große Polarisierbarkeit verursacht wird und zu korrelierten Bewegungen der Protonen in benachbarten H-Brücken führt.

R. JANOSCHEK, E.G. WEIDEMANN, H. PFEIFFER und G. ZUNDEL⁶ haben SCF-MO-LCGO-Rechnungen für das System H_5O_2^+ durchgeführt und für die Zustände des entlang der H-Brücke schwingenden Protons die statischen Polarisierbarkeiten, Übergangsmomente und Intensitäten berechnet. In einer späteren

Arbeit⁸ werden dieselben Größen unter Berücksichtigung der Kopplung mit den Streckschwingungen der H-Brücke behandelt, und es konnte gezeigt werden, daß Fermiresonanzen zwischen den Streckschwingungen und den Valenzschwingungen des H-Brücken-Protons wesentlich zur Vielzahl der IR-aktiven Übergänge beitragen.

Es konnte durch diese Arbeiten anhand von Strichspektren gezeigt werden, daß das System $H_5O_2^+$ durch die Induktionswechselwirkung im ganzen Frequenzbereich von 0 - 4000 cm^{-1} absorbierende Übergänge besitzt. Analoge Rechnungen wurden für Paare von H-Brücken von F. KREMER⁹ durchgeführt, um den Einfluß der Protonen-Dispersions- und Resonanzwechselwirkungen auf das IR-Spektrum zu untersuchen.

Da die Resultate für die verschiedenen Mechanismen bisher nur in Form von Strichspektren vorlagen, konnte nicht festgestellt werden, welche Beiträge die verschiedenen Mechanismen zum Kontinuum liefern. Um herauszufinden, ob ein Mechanismus wie z.B. die Protonen-Dispersionswechselwirkung einen meßbaren Beitrag liefert, ist es notwendig, kontinuierliche Absorptionsspektren in absoluten Einheiten für die verschiedenen Mechanismen zu berechnen, denn diese sind dann direkt mit dem Experiment vergleichbar. Strichspektren hingegen liefern Relativintensitäten, die nur einen Vergleich der Übergänge in verschiedenen Frequenzbereichen gestatten. Ein weiterer Vorteil der kontinuierlichen Absorptionsspektren ist die Überprüfung der bisher gemachten Modellvorstellungen über eine bestimmte H-Brückenbildung, die mit Hilfe des Experiments verifiziert oder falsifiziert werden können. Da dies nur möglich ist, wenn wir die äußeren Parameter wie Temperatur und Konzentration des Absorbers ändern, wird in dieser Arbeit für jedes berechnete Spektrum die Konzentration und Temperatur angegeben.

Die beobachtete starke Absorption und das Kontinuum für Defektprotonen-Systeme legten es nahe, zusätzlich zu

den bisher durchgeführten Rechnungen für das System H_5O_2^+ Vergleichsrechnungen für das System H_3O_2^- durchzuführen mit dem Ziel, die Absorptionsspektren von Säuren und Basen zu vergleichen. SCF-Rechnungen für H_3O_2^- wurden bereits mit einem großen Satz von Basisfunktionen von W.P. KRAEMER und G.H.F. DIERCKSEN¹⁰ sowie von M.D. NEWTON und S. EHRENSON¹¹ durchgeführt. Die Zahl der berechneten Punkte auf der Energiefläche war jedoch für den vorliegenden Zweck nicht ausreichend. Außerdem fehlten Angaben über Dipolmomente. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit neue SCF-Rechnungen mit einem mittleren Basissatz, der dem beim System H_5O_2^+ verwendeten vergleichbar ist, durchgeführt und auf der Grundlage dieser Daten Potentiale, Übergangsfrequenzen und -momente berechnet.

Zur Darstellung der verwendeten Methoden und Ergebnisse wurde die folgende Gliederung gewählt:

Das 1. Kapitel enthält die Ableitung der bei den numerischen Rechnungen benutzten Formel für die Extinktion. Es enthält keine neuen Resultate, sondern dubliziert der Vollständigkeit halber aus der Literatur^{12,13} bekannte Herleitungen. Da eine Berechnung der absoluten Absorptionsintensität beabsichtigt ist, werden alle multiplikativen Konstanten mitgenommen, die man häufig aus didaktischen Gründen unterdrückt. Die verwendete Methode zur Berechnung der Energie und Dipolflächen, der Übergangsfrequenzen und -momente des H_3O_2^- werden im 2. Kapitel dargestellt und mit den bekannten Daten⁸ des H_5O_2^+ verglichen. Mit den nun bekannten Übergängen wird im 3. Kapitel das Absorptionsspektrum unter der Annahme ausgerechnet, daß die Induktionswechselwirkung die einzige Wechselwirkung der H-Brücke mit der Umgebung ist, und soweit als möglich mit dem Experiment verglichen. Es wird dabei auch untersucht, wie die statistische Verteilung der O-O-Abstände das Kontinuum beeinflusst.

Um bei der Zugabe von Neutralsalzen die Abhängigkeit der Absorption von Säure- bzw. Basenlösungen von den verschiedenen Ionenarten der Neutralsalze zu bestimmen, die

sich hauptsächlich durch den Ionenradius unterscheiden, werden die Spektren für verschiedene mittlere Feldstärken berechnet. Der Einfluß der Protondispersionswechselwirkung symmetrischer H-Brücken auf das IR-Spektrum wird in Kapitel 4 in der Dipol-Dipol-Näherung betrachtet.

In einer makroskopischen Beschreibung wird im 5. Kapitel der Anteil der Extinktion abgeschätzt, der sich durch die Wechselwirkung des Überschuß- bzw. Defektprotons mit den benachbarten H-Brücken der Hydratstrukturen ergibt. Die Behandlung dieses Problems im Rahmen einer mikroskopischen Theorie würde wegen der Vielzahl der involvierten Teilchen zu Rechenprogrammen führen, die mit den bisherigen Methoden kaum zu bewältigen wären.

Ohne quantitative Rechnungen ist es schwer, Klarheit über den Einfluß der bei der Kopplung der O-O-Schwingung mit der Valenzschwingung des H-Brückenprotons auftretenden Fermiresonanzen von Säure- und Basenlösungen zu bekommen. In Kapitel 6 werden daher diese Fermiresonanzen bei H_5O_2^+ und H_3O_2^- berücksichtigt.

Im 7. Kapitel wird der Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Extinktion erläutert, und es wird untersucht, inwieweit noch Umorientierungsprozesse der Moleküle H_2O , H_5O_2^+ und H_3O_2^- auf die IR-Absorption einen Einfluß haben.

Da man bis jetzt noch nicht in der Lage ist, mit noch zumutbaren Rechenzeiten Übergangsintensitäten und -frequenzen großer Hydratkomplexe des Protons bzw. Defektprotons zu berechnen, wird qualitativ in Kapitel 8 mit einfachen Modellvorstellungen^{14,15,16} der Einfluß der Wassermoleküle auf die H-Brücken berechnet.

Bei der Wahl der Verteilung der O-O-Abstände muß der längste noch stabile O-O-Abstand bekannt sein. Daher wird in Kapitel 9 die Stabilität von H-Brücken mit großen O-O-Gleichgewichtsabständen untersucht.

Im 10. Kapitel werden die Ergebnisse und ihre Bedeutung für das Verständnis der experimentellen Spektren noch einmal zusammenfassend dargestellt.

1. KAPITEL: BERECHNUNG DER EXTINKTION, ALLGEMEINES

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie man aus bekannten Übergangsmomenten und -Intensitäten und vorgegebener Absorbermoleküldichte ρ sowie Schichtdicke d der Meßküvette die Extinktion $\mathcal{X}$ berechnen kann. Die Transmission τ , gegeben durch $\tau = \exp(-\mathcal{X})$, ist mit dem Experiment direkt vergleichbar, so daß auch Aussagen über die Absolutwerte der Intensitäten gemacht werden können. Bis zur endgültigen Formel werden daher auch alle Faktoren und Konstanten (ϵ_0 , $\hbar$, c) mitgenommen.

Um den Einfluß elektromagnetischer Strahlung auf ein Molekül oder einen Molekülverband zu bestimmen, verwendet man zeitabhängige Störungsrechnung, zeitabhängig, da die Störung sinusförmig von der Zeit abhängt. Ist $\hat{H}_0$ der ungestörte Hamiltonoperator, so lautet der Gesamthamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu} \vec{F} \quad (1.1)$$

wobei $\hat{\mu}$ der Dipoloperator des Absorbermoleküls und $\vec{F}$ die Feldstärke der einfallenden Strahlung ist. Im IR-Bereich ist die Wellenlänge groß gegenüber der Ausdehnung des Absorbermoleküls, so daß $\vec{F}$ im Molekül als unabhängig vom Ort angenommen werden kann. Wir können also schreiben

$$\vec{F} = \vec{F}_0 \cos \omega t = \frac{\vec{F}_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (1.2)$$

Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld $-\hat{\mu} \vec{F}_0 \cos \omega t$ wird als Störung behandelt.

Die Eigenfunktion des m -ten Zustandes läßt sich gemäß der Störungsrechnung nach den ungestörten Eigenfunktionen entwickeln und man erhält Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten a_n^1 , a_n^2 usw.. Der obere Index gibt die Ordnung der Störungsrechnung an.

$$|m(t)\rangle = |m^0\rangle \exp(-i E_m t/\hbar) + \sum_n a_n^1(t) \exp(-i E_n t/\hbar) |n^0\rangle + \dots \quad (1.3)$$

Hierbei sind $|m^0\rangle, |n^0\rangle$, E_m und E_n die Eigenfunktionen bzw. Eigenwerte des m-ten und n-ten ungestörten Zustandes. Die Störungsrechnung liefert:

$$\dot{a}_m^1 = i \frac{\langle m^0 | \hat{\mu} | n^0 \rangle \vec{E}_0}{2 \hbar} \left\{ \exp(i(\omega_{mm} + \omega)t) + \exp(i(\omega_{nn} - \omega)t) \right\} \quad (1.4)$$

$$\omega_{mm} := (E_m - E_m)/\hbar$$

und über die Zeit integriert

$$a_m^1 = \frac{\langle m^0 | \hat{\mu} | n^0 \rangle \vec{E}_0}{2 \hbar} \left\{ \frac{\exp(i(\omega_{mm} + \omega)t) - 1}{\omega_{mm} + \omega} + \frac{\exp(i(\omega_{nn} - \omega)t) - 1}{\omega_{nn} - \omega} \right\} \quad (1.5)$$

$|a_n^1|^2$ gibt an, in wievielen Molekülen relativ zur Gesamtzahl durch die einfallende Strahlung ein Übergang vom Zustand m nach n induziert wird¹². Die Energie, die beim Übergang von m nach n im Fall $E_n > E_m$ absorbiert wird, ist demnach

$$E_{mm}^{abs} = |a_m^1|^2 \hbar \omega_{mm} \quad (1.6)$$

Die absorbierte Energie pro Zeiteinheit, also die Übergangsintensität, ist gegeben durch

$$\bar{I}_{mm} = \frac{dE_{mm}^{ab}}{dt} = \hbar \omega_{mm} \frac{d|a'_m|^2}{dt} \quad (1.7)$$

Da uns die Absorption nicht bei einer scharfen Frequenz, sondern in einem Frequenzintervall $\Delta\omega$ interessiert ($\Delta\omega$:= spektrale Auflösung), müssen wir über $\Delta\omega$ miteln.

$$\bar{I}_{mm} = \frac{\hbar \omega_{mm}}{\Delta\omega} \int_{\omega_{mm} - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_{mm} + \frac{\Delta\omega}{2}} \frac{d|a'_m|^2}{dt} d\omega \quad (1.8)$$

Setzen wir Gl. (1.5) in Gl. (1.8) ein, erhält man:

$$\bar{I}_{mm} = \left(\langle m | \hat{U} | n \rangle \vec{F}_0 \right)^2 \pi \omega_{mm} / 2 \hbar \Delta\omega \quad (1.9)$$

Die "o"-Indizes, die die Störungsordnung 0-ter Ordnung angeben, sind hier und in Zukunft weggelassen, da keine Verwechslung möglich ist. In einem isotropen Medium gilt

$$\left(\langle m | \hat{U} | n \rangle \vec{F}_0 \right)^2 = \frac{1}{3} \langle m | \hat{U} | n \rangle^2 F_0^2 \quad (1.9a)$$

Der Betrag des Poynting Vektors über die Zeit gemittelt ist gegeben durch

$$|\vec{S}| = c F_0^2 / 8\pi \quad (1.10)$$

Ersetzen wir F_0 in Gl. (1.9) durch $|\vec{S}|$ unter Berücksichtigung von Gl. (1.9a), so bekommen wir für die absorbierte Intensität

$$\bar{I}_{mm} = 4\pi^2 |\vec{S}| \langle m | \hat{U} | n \rangle^2 \omega_{mm} / (3c \hbar \Delta\omega) \quad (1.11)$$

Gl. (1.11) gibt an, wieviel Energie pro Zeiteinheit von einem Molekül, das vom m-ten in den n-ten Zustand übergeht, absorbiert wird. Berücksichtigen wir die thermische Besetzung der verschiedenen Zustände gemäß der Boltzmannverteilung

lung, so erhalten wir für die Gesamtabsorption eines Moleküls:

$$\bar{I} = \sum_{m>n} \frac{4\pi^2 |\vec{S}| \langle m | \hat{\mu} | n \rangle^2 \omega_{nm} \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)}{3 c \hbar \Delta \omega Z} \quad (1.12)$$

Die Zustandssumme Z ist gegeben durch

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/kT) \quad (1.13)$$

Betrachten wir jetzt die Intensität dI_{abs} , die eine Schicht mit der infinitesimalen Schichtdicke dx absorbiert (siehe

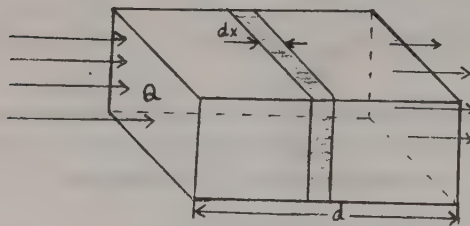


Bild 1.1). In der Schicht gibt es $dN = \rho Q dx$ absorbierende Moleküle ($\rho :=$ Zahl der Absorbermoleküle pro Volumeneinheit). Die absorbierte Intensität ist

Bild 1.1

Q : = Einfallsfläche des Lichtes

$$dI_{\text{abs}} = dN \bar{I} = \rho Q \bar{I} dx \quad (1.14)$$

Setzen wir Gl. (1.12) in Gl. (1.14) ein, so ergibt sich:

$$dI_{\text{abs}} = \sum_{m>n} \langle m | \hat{\mu} | n \rangle^2 \omega_{nm} \frac{4\pi^2 |\vec{S}| Q \rho \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) dx}{3 c \hbar \Delta \omega Z} \quad (1.15)$$

Die Intensität des einfallenden Lichtes I_0 ist, da der Poynting Vektor die Energieflußdichte angibt,

$$I_0 = \vec{S} \cdot \vec{Q} = |\vec{S}| a \quad (\vec{S} \text{ parallel zu } \vec{Q}) \quad (1.16)$$

Der Intensitätsverlust der Strahlung in der Schicht dx ist wegen des Energiesatzes

$$dI = - dI_{ab} \quad (1.17)$$

Integrieren wir über die gesamte Schichtdicke d , bekommen für die durchgelassene Intensität I

$$\mathcal{X} = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{m>n} \langle m | \hat{A} | m \rangle^2 \omega_{mm} \frac{4\pi^2 \rho \cdot d \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)}{3 c \hbar \Delta \omega Z} \quad (1.18)$$

In (I_0/I) ist die Extinktion und I/I_0 die Transmission. Bei planparallelen Platten gilt Gl. (1.18), das Lambert-Beer'sche Gesetz. Vorausgesetzt wird, daß $\langle m | \hat{A} | n \rangle$ und ω_{nm} nicht von ρ abhängen.

Wird statt der planparallelen Platten ein Keil benutzt, wie es bei den Meßverfahren üblich ist, so gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht mehr. Haben wir als Meßküvette einen idealen Keil, so gilt zwischen der Extinktion nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz $\mathcal{X}$ und der gemessenen Extinktion $\mathcal{X}_g$ folgende Beziehung (Ableitung Anhang A1)

$$\mathcal{X}_g = \mathcal{X} - \ln \frac{\sinh \mathcal{X}}{\mathcal{X}} \quad (1.19)$$

Diese Beziehung kommt der Praxis oft sehr nahe (siehe M. MATTHIES, Dissertation^{14a}) und impliziert, daß die gemessene Extinktion eines Keils mit mittlerer Schichtdicke d immer kleiner ist als die Extinktion einer Schicht zwischen planparallelen Platten.

Die Absorptionslinien sind nicht ideal scharf, sondern haben ein Profil, das durch eine bestimmte Verteilungsfunktion $g(\omega - \omega_{nm})$ um die Übergangsfrequenz ω_{nm} beschrieben werden kann. Wir normieren $g(\omega - \omega_{nm})$ auf 1. Multiplizieren wir Gl. (1.18) mit der Wahrscheinlichkeit

$dP = g(\omega - \omega_{nm})d\omega$, daß Wellen in dem Frequenzintervall ω und $\omega + d\omega$ absorbiert werden, so erhalten wir:

$$\mathcal{R}(\omega) = \sum_{m > n} \langle m | \hat{A} | n \rangle^2 \omega_{nm} \frac{4\pi^2 \rho d \cdot g(\omega - \omega_{nm}) \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)}{3 c \hbar Z} \quad (1.20)$$

In unseren Berechnungen von Spektren nehmen wir immer eine Gaußverteilung an. Das in Wirklichkeit vorkommende Gauß-Lorentz-Profil können wir durch ein Gauß-Profil ersetzen, da sich in der beobachteten kontinuierlichen Absorption sehr viele dicht beieinander liegende Banden überlagern. Das normierte Gauß'sche Linienprofil hat dann die Gestalt:

$$g(\omega - \omega_{nm}) = \exp\left\{-\left(\omega - \omega_{nm}\right)^2 / \alpha_\ell^2\right\} \cdot G^{-1} \quad (1.21)$$

Hierbei ist α_ℓ die Halbwertsbreite der Linie dividiert durch $\sqrt{\ln 2}$; und G das bestimmte Integral

$$G = \int_0^\infty \exp\left\{-\left(\omega - \omega_{nm}\right)^2 / \alpha_\ell^2\right\} \approx \sqrt{\pi} \alpha_\ell \quad (1.22)$$

G ist somit eine Funktion von ω_{nm} und α_ℓ .

Den numerischen Berechnungen der kontinuierlichen Absorption liegt eine einheitliche Halbwertsbreite für alle Übergänge zugrunde, die folgendermaßen gewählt wurde:

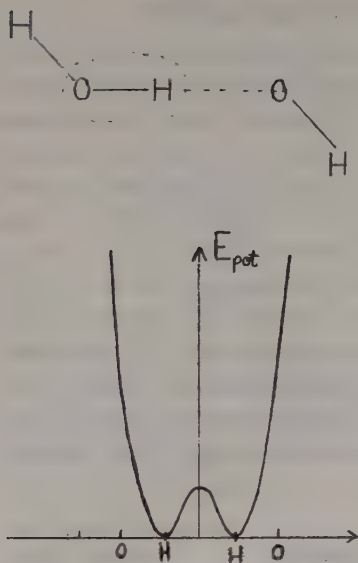


Bild 1.2

In den Molekülverbänden H_5O_2^+ und H_3O_2^- ist die OH-Valenzschwingung der Ausgangspunkt für die Schwingung des Protons in der H-Brücke (Bild 1.2). Daher wird α_l aus der Halbwertsbreite der OH-Valenzschwingung von flüssigem Wasser bestimmt. Bild A1 zeigt die mit einem einfachen Modell berechnete Transmission des flüssigen Wassers. Die wichtigsten Schwingungen (Valenz-, Scheren-, Torsionsschwingung) wurden als harmonische Oszillatoren behandelt. Angepaßt wurden die Linienprofile, Halbwertsbreiten und Übergangsfrequenzen dieser

Schwingungen. Die sich daraus ergebenden und nicht angepaßten Werte für die Intensitäten sind trotz der Einfachheit des Modells mit den gemessenen vereinbar.

Diese sehr vereinfachte Darstellung liefert uns für die Valenzschwingung den groben Wert von 240 cm^{-1} für α_l . Diesen Wert übernehmen wir für die Berechnungen der Transmissionsspektren von H_5O_2^+ und H_3O_2^- .

2. KAPITEL: BERECHNUNG DER MOLEKULAREN GRÖSSEN

In die Extinktion gehen die Übergangsfrequenzen und -momente der Absorbermoleküle ein. Um diese zu erhalten, muß man die Energie und das Dipolmoment des Elektronensystems der betreffenden Moleküle als Funktion der Normalkoordinaten kennen. In der Hartree-Fock-Näherung lassen sich diese Größen mit erträglichem Aufwand auch für Viel-elektronensysteme wie die der Molekülverbände H_3O_2^- und H_5O_2^+ berechnen. Die Energie des Elektronensystems ist in der Born-Oppenheimer-Näherung zugleich die potentielle Energie für die Schwingungen der Atomkerne. Wie man von den Flächen konstanter potentieller Energie, kurz Potentialflächen genannt, zu den Übergangsfrequenzen und -intensitäten kommt, soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

a) Potentialfläche und Dipoloperator

Die potentielle Energie und der Dipoloperator des Systems H_5O_2^+ wurden in Abhängigkeit der Koordinaten des H-Brückenprotons und der H-Brückenlänge (O-O-Abstand) aus einer Arbeit von R. JANOSCHEK, E.G. WEIDEMANN und G. ZUNDEL⁸ übernommen; ebenso die Energieniveaus und Übergangsmomente für die Schwingungen des H-Brückenprotons und der damit stark gekoppelten Streckschwingung der H-Brücke. Die geometrische Anordnung des Systems H_5O_2^+ ist in Arbeit⁶ wiedergegeben. Mit denselben Methoden wurde für den Molekülverband H_3O_2^- die Potentialfläche und der Dipoloperator punktweise für verschiedene O-O- und O-H-Abstände berechnet. Die Parameter der geometrischen Anordnung, die nicht variiert wurden, sind aus einer Arbeit von M. DE PAZ, S. EHRENSON und L. FRIEDMAN^{15a} übernommen worden und in Bild 2.1 wiedergegeben. Der dort angegebene Abstand R_{OH} beträgt 1.04 Å und der Winkel $\angle = 106^\circ$. Alle 5 Atome befinden sich in einer Ebene.

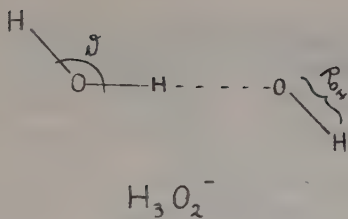


Bild 2.1

Das verwendete SCF-MO-LCGO-Programm ist von Dr. H.F. DIERCKSEN, Max-Planck-Institut für Astrophysik, München, erstellt worden. Als Basisfunktionen dienten 49 sphärische Gaußfunktionen, die in 31 Gruppen zusammengefaßt sind (siehe Tab. A1). Es waren im wesentlichen die gleichen wie in der Arbeit von R. JANOSCHEK et al.⁶.

Berechnet wurden die in Tab. A2 angegebenen Energie- und Dipolmomentwerte. Ein Polynom 4. Grades in X (X entspricht der Auslenkung des mittleren H-Atoms aus dem Zentrum) und 2. Grades in Y (Y entspricht der O-O-Abstandsänderung) wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme an die Werte angepaßt. Aus der Energieminimalisierung der so erhaltenen Potentialfläche ergab sich ein O-O-Gleichgewichtsabstand von 2.36 Å im Vergleich zu 2.39 Å für das System H_5O_2^+ bei Verwendung des gleichen SCF-Programms.

Bilder 2.2 und 2.3 zeigen die Äquipotentialkurven für den O-O-Gleichgewichtsabstand 2.36 Å und für den Abstand 2.5 Å, dem näherungsweisen Gleichgewichtsabstand in wässriger Lösung (siehe Kap. 3).

Aus den Polynomkoeffizienten (Tab. 2.1) ist zu entnehmen, daß die mechanische Anharmonizität ähnlich ist wie beim H_5O_2^+ und daß die Kopplung der O-H- und O-O-Schwingungen rund um den Faktor 2 stärker ist als beim H_5O_2^+ . Dies macht sich in der Struktur der Spektren insbesondere im Bereich kleinerer Frequenzen bemerkbar (siehe Bild 3.11). Die Dipoloperatorkurven für einige O-O-Abstände zeigt Bild A2. Hier ist ein deutlicher Unterschied zum H_5O_2^+ festzustellen: Erstens ist die elektrische Anharmonizität beim H_3O_2^- um ca. 30 % kleiner und zweitens nimmt die Steigung der Dipolmomentkurven über die H-Auslenkung aus dem

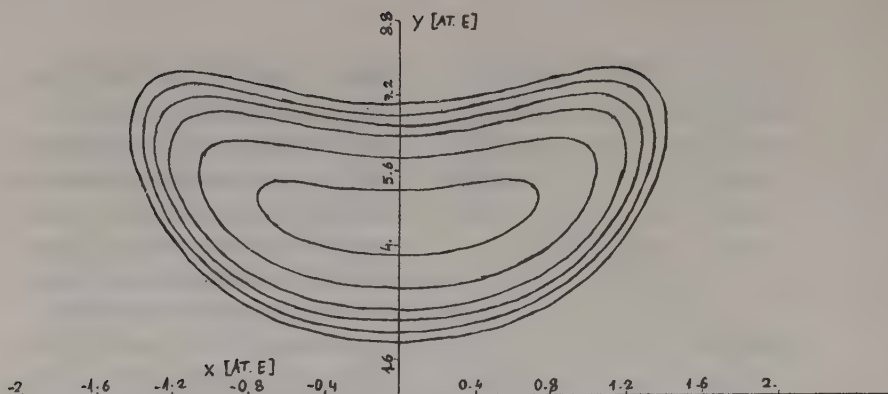


BILD 2.2: ÄQUIPOTENTIALKURVEN DES H_3O_2^- MIT DEM GLEICHGEWICHTS-
O-O ABSTAND=2.36 Å. DER GLEICHGEWICHTSABSTAND IST DIREKT AUS DEN
SCF RECHNUNGEN ENTNOMMEN. ALS ABSZISSE IST DIE H-AUSLENKUNG AUS
DEM MITTELPUNKT UND ALS ORDINATE DIE O-O AUSLENKUNG VON DER
GLEICHGEWICHTSLAGE AUFGEZEICHNET.

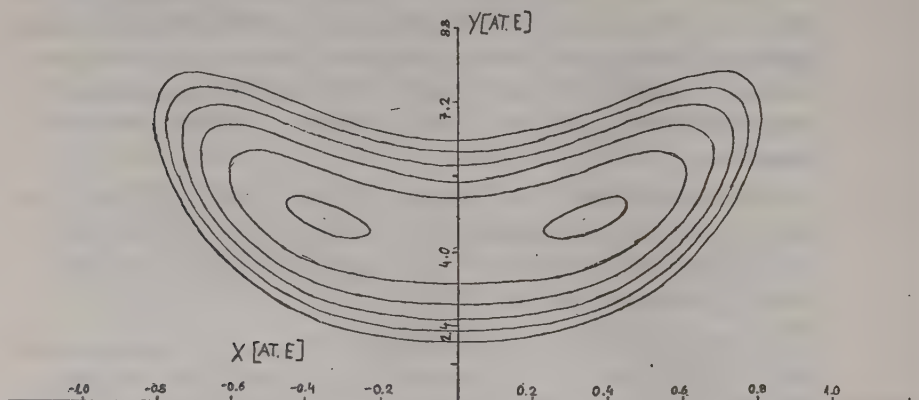


BILD 2.3: ÄQUIPOTENTIALKURVEN DES H_3O_2^- MIT DEM GESTRECKTEN
GLEICHGEWICHTS O-O ABSTAND=2.5 Å. DER O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND
IST AUF 2.5 Å GESTRECKT WORDEN, UM DAMIT DEN EINFLUSS DES WASSERS
AUF H_3O_2^- ZU BERÜCKSICHTIGEN. ABSZISSE UND ORDINATE WIE IN BILD 2.2

Mittelpunkt aufgetragen mit zunehmendem O-O-Abstand zu. Beim H_5O_2^+ ist die Steigung für alle O-O-Abstände praktisch gleich⁶. Dies hat für das H_3O_2^- zur Folge, daß mit größerem O-O-Abstand die Absorptionsintensität wächst.

Wie schon erwähnt liegen in wässriger Lösung die H_3O_2^- -Gruppen wie beim H_5O_2^+ nicht mit dem Gleichgewichtsabstand des freien Molekülverbandes vor. Aus diesem Grunde muß der O-O-Gleichgewichtsabstand auch bei der Rechnung gestreckt werden. Dies geschieht dadurch, daß wir die Energiefläche, die sich aus der SCF-Rechnung ergibt, mit linearen Funktionen in Y überlagern⁸. Es entstehen dann andere Potentialkoeffizienten mit Ausnahme des Koeffizienten a_{02} vor dem Term Y^2 ; d.h. die O-O-Schwingungsfrequenz wird bei der Streckung nicht verändert. Die Potentialfläche des H_3O_2^- hat die gleiche Gestalt wie beim H_5O_2^+ , wenn wir die Glieder in X und Y, die kleiner oder gleich groß sind als der mittlere Anpassungsfehler, vernachlässigen. Es gilt für die Potentialfunktion $U(X,Y)$

$$U(X,Y) = a_{00} + a_{20}X^2 + a_{40}X^4 + a_{01}Y + a_{21}X^2Y + a_{02}Y^2 \quad (2.1)$$

Tab. 2.1 gibt die Potentialkoeffizienten a_{ij} für H_5O_2^+ und H_3O_2^- wieder. Die Koeffizienten a_{ij} des H_5O_2^+ sind aus der Arbeit von R. JANOSCHEK et al.⁸ übernommen. Wegen der Symmetrie der Systeme H_5O_2^+ und H_3O_2^- verschwinden die Terme mit ungeraden Potenzen von X.

Tabelle 2.1:

Potentialkoeffizienten a_{ij} für das H_5O_2^+ und H_3O_2^- in AT.E

a_{ij}	H_5O_2^+ O-O-Abstand		
	2.5 Å	2.6 Å	2.7 Å
a_{20}	-.04033	-.08560	-.07206
a_{40}	.20749	.19125	.09701
a_{01}	-.00981	-.02314	-.01941
a_{21}	.10341	.10339	.05226
a_{02}	.03893	.03893	.03893

a_{ij}	H_3O_2^- O-O-Abstand					
	2.36 Å	2.4 Å	2.44 Å	2.48 Å	2.5 Å	2.56 Å
a_{20}	-.00031	-.01602	-.03188	-.04776	-.05573	-.07449
a_{40}	.27497	.26048	.24611	.23309	.22450	.21361
a_{01}	-.00000	-.00651	.01360	.02162	.02591	.0105
a_{21}	-.20983	-.20910	-.20843	-.20717	-.20017	-.29455
a_{02}	.10202	.10202	.10202	.10202	.10202	.10202

Die Koeffizienten u_j der Fläche des Dipoloperators $\hat{\mu}(X,Y)$ sind in Tab. 2.2 wiedergegeben. Wegen der Symmetrie der Systeme verschwinden hier gerade Potenzen von X. Für $\hat{\mu}(X,Y)$ gilt:

$$\hat{\mu}(X,Y) = \mu_1 X + \mu_3 X^3 + \mu_4 XY \quad (2.2)$$

Tabelle 2.2:

Dipoloperatorkoeffizienten u_j für das $H_5O_2^+$ und $H_3O_2^-$ in AE

u_j	$H_5O_2^+$ O-O-Abstand		
	2.5 Å	2.6 Å	2.7 Å
u_1	1.830	1.852	1.863
u_3	-.52	-.52	-.52
u_4	0.06	0.06	0.06

u_j	$H_3O_2^-$ O-O-Abstand					
	2.36 Å	2.4 Å	2.44 Å	2.48 Å	2.5 Å	2.56 Å
u_1	1.607	1.644	1.682	1.719	1.737	1.794
u_3	-.40	-.40	-.40	-.40	-.40	-.40
u_4	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49

Das Potential (bzw. die Koeffizienten a_{1j}) und der Dipoloperator (bzw. die Koeffizienten u_j) und damit auch die Energieniveaus und Übergangsmomente hängen sehr stark vom O-O-Abstand ab mit Ausnahme des Dipoloperators von $H_5O_2^+$. Daher ist es wichtig, den mittleren O-O-Abstand der H-Brücken sowie dessen Verteilung in wässriger Lösung zu kennen. Beim $H_5O_2^+$ ist dieser O-O-Abstand aus Messungen^{16a} bekannt; beim $H_3O_2^-$ hingegen gibt es bezüglich des O-O-Abstandes noch keine Messungen, so daß wir uns mit Abschätzungen durch einfache Modellrechnungen begnügen müssen.

In diesem Zusammenhang vergleichen wir die Potential-schwellenhöhen von $H_5O_2^+$ und $H_3O_2^-$.

Bei gleichem O-O-Abstand hat das $H_3O_2^-$ eine höhere Potentialbarriere (siehe Tab. 2.3). Dies heißt, daß die Stabilität für lange Brücken $H_3O_2^-$ geringer ist als für $H_5O_2^+$ Brücken gleicher Länge. Höherer Potentialwall bedeutet kleinere Tunnelfrequenz für die Tunnelbewegung des Protons aus einer Mulde in die andere. Sinkt bei hohem Potentialwall die Tunnelfrequenz unter die Relaxationsfrequenz, kann man nicht mehr von einer Brückenbindung sprechen

(siehe Kap. 9). Daher muß man annehmen, daß der mittlere O-O-Abstand beim H_3O_2^- in wässriger Lösung unter dem des H_5O_2^+ liegt.

Tabelle 2.3:

Potentialschwellenhöhe in cm^{-1} für H_5O_2^+ und H_3O_2^-

O-O-Abstand	Schwellenhöhe H_3O_2^-	Schwellenhöhe H_5O_2^+
2.5 Å	758	430
2.6 Å	2515	2102
2.7 Å	3553	2937

Einen weiteren Anhaltspunkt dafür, daß der mittlere O-O-Abstand des H_3O_2^- unter dem des H_5O_2^+ liegt, liefert folgende Betrachtung: Nehmen wir an, daß das Wasser auf die geladenen O Atome des H_5O_2^+ genauso wirkt wie auf die O Atome des H_3O_2^- , dann läßt sich der O-O-Abstand für das H_3O_2^- aus dem bekannten O-O-Abstand für das H_5O_2^+ abschätzen. Nach Neutronenbeugungsexperimenten^{16a} ist der mittlere O-O-Abstand für das H_5O_2^+ in wässriger Lösung 2.6 Å; die O-O-Abstandsverteilung 2.5 Å, 2.6 Å und 2.7 Å, wobei die Abstände 2.5 und 2.7 Å die Hälfte des statistischen Gewichtes haben wie der Abstand 2.6 Å. Sei F_s das elektrische Feld, das am Sauerstoffatom herrscht, so ist die Kraft, die auf das O Atom ausgeübt wird $K_F = qF_s$ (q ist dabei die effektive Ladung des Sauerstoffatoms). Bezeichnen wir mit DY_1 bzw. DY_2 die Auslenkung des O-O-Abstandes aus der Gleichgewichtslage des freien H_5O_2^+ bzw. H_3O_2^- , so ist die Kraft, die auf ein O Atom wirkt

$$K_1 = a_{O_2}^1 DY_1 \text{ für } \text{H}_5\text{O}_2^+ \quad \text{und} \quad K_2 = a_{O_2}^2 DY_2 \text{ für } \text{H}_3\text{O}_2^-.$$

Hierbei sind $a_{O_2}^1$ und $a_{O_2}^2$ die Federkonstanten für die O-O-Schwingung im H_5O_2^+ bzw. H_3O_2^- , die aus Tab. 2.1 entnommen werden. Im Gleichgewicht muß $K_1 = K_F$ und $K_2 = K_F$ gelten, woraus $a_{O_2}^1 DY_1 = a_{O_2}^2 DY_2$ folgt, so daß

$$DY_2 = \frac{DY_1 a_{02}^1}{a_{02}^2} \quad (2.3)$$

DY_1 ergibt sich aus dem O-O-Gleichgewichtsabstand 2.39 Å zu 0.11, 0.21 und 0.31 Å für die O-O-Abstände 2.5, 2.6 und 2.7 Å. Setzen wir diese Werte DY_1 in Gl. (2.3) ein, erhalten wir für DY_2 die Werte 0.042, 0.08 und 0.118 Å. Bei einem O-O-Gleichgewichtsabstand des freien $H_3O_2^-$ von 2.36 Å sind die resultierenden O-O-Abstände 2.36 Å + DY_2 , also 2.4, 2.44 und 2.48 Å mit statistischen Gewichten im Verhältnis 1:2:1.

BUCKINGHAM¹⁴ erhält aus seinen Rechnungen ebenfalls eine Beziehung, in der die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage, die durch das Lösungsmittel entsteht, umgekehrt proportional der Federkonstanten ist (siehe Kap. 8).

Die hier gemachten Überlegungen sind sehr vereinfacht und sollen nur als Abschätzung dienen. Sie sind notwendig, da - wie gesagt - der mittlere O-O-Abstand für das $H_3O_2^-$ in wässriger Lösung noch nicht gemessen wurde.

b) Energieniveaus und Übergangsmomente

In der bereits erwähnten Arbeit von R. JANOSCHEK et al.⁸ sind die Übergangsfrequenzen und -intensitäten für die Schwingungen des $H_5O_2^+$ berechnet worden. Dabei wurden die äußeren O-H-Bindungen als starr angenommen und die Masse der äußeren H-Atome nicht berücksichtigt. Die gleichen Annahmen machen wir nun auch für das $H_3O_2^-$.

Ebenfalls vernachlässigt werden in Arbeit⁸ und in dieser Arbeit die Übergänge, die sich aus den Deformationsschwingungen ergeben. Das bedeutet die Beschränkung auf die Variablen X, Y (d.h. die Protonbewegung entlang der Brückenachse und deren Kopplung mit der O-O-Streckschwingung), da diese Schwingungen den Hauptbeitrag zur Intensität liefern⁵. Der Dipoloperator $\hat{\mu}(X,Y)$, den wir in Abschnitt a) aufführten, beinhaltet schon die Mittelung über

die Elektronenbewegung, eine Folge der Born-Oppenheimer-Näherung. Im Mittel bewegen sich die Elektronen in entgegengesetzte Richtung wie das Brückenproton, was zu einer Verstärkung des Dipoloperators führt. Aus der Steigung der Kurven in Bild A2 sowie aus Tab. 2.2 sehen wir, wie stark die entgegengesetzte Elektronenbewegung den Dipoloperator vergrößert. Diese Vergrößerung ist der hauptsächlichste Grund für die starke Absorption der Systeme H_5O_2^+ und H_3O_2^- . Gäbe es keine mittlere Elektronenbewegung, wäre der Koeffizient u_1 aus Tabelle 2.2 gleich 1 AT.E, da nur das H-Brückenproton zum Dipolmoment beitragen würde.

Eine weitere Vereinfachung ist, daß die Koordinaten X und Y Jakobi-Koordinaten sind, da H_5O_2^+ und H_3O_2^- um den Mittelpunkt zwischen den beiden O-Atomen symmetrische Molekülverbände sind. Die Schrödingergleichung für den feldfreien Fall sieht daher folgendermaßen aus:

$$\left\{ -\frac{1}{2M_H} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{M_O} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + a_{20} X^2 + a_{02} Y^2 + a_{40} X^4 + a_{04} Y^4 + a_{24} X^2 Y^2 \right\} \Psi = E \Psi \quad (2.4)$$

Bei Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes kommt zu dem Potential in Gl. (2.4) noch der Term $-\hat{\mu}(X,Y)\vec{F}$ hinzu. Die Differentialgl. (2.4) muß, da sie nicht analytisch gelöst werden kann, numerisch bearbeitet werden. Dazu entwickelt man die Ψ -Funktion nach Produkten von 2 Oszillatorfunktionen $O_i(X)$ und $O_j(Y)$; es ist dann:

$$|m\rangle = \sum_{i,j} C_{mij} O_i(X) O_j(Y) \quad (2.5)$$

E.G. WEIDEMANN et al.¹⁷ haben ein Programm zur Lösung von Gl. (2.4) für den eindimensionalen Fall (starrer

O-O-Abstand) erstellt. Hierbei wurde Ψ nach Oszillatorfunktionen in X entwickelt. Bei variablem O-O-Abstand, also für den zweidimensionalen Fall, muß die Entwicklung nach Oszillatorfunktionen gemäß Gl. (2.5) durchgeführt werden¹⁸. Das auf 2 Dimensionen erweiterte Programm liefert uns die Energieniveaus, Übergangsfrequenzen, Übergangsmomente und Dipolmomente für verschiedene Feldstärken.

Um einen Vergleich mit den Ergebnissen für das System $H_5O_2^+$ machen zu können, verwenden wir die gleiche Nomenklatur für die Energieniveaus wie in Arbeit⁸. Ein Niveau wird mit 2 Quantenzahlen beschrieben. Die erste Zahl steht für die Quantenzahl der Protonbewegung und die zweite Zahl für die Quantenzahl der O-O-Schwingung. Z.B. bedeutet das Niveau 12: die Protonbewegung befindet sich im ersten angeregten, die O-O-Schwingung im zweiten angeregten Zustand.

Wir fassen die Übergänge in Gruppen, wie in Arbeit⁸ beschrieben, zusammen. Danach sind die Übergänge der Gruppe Ia vom Typ $0n-3n$ und $1n-2n$. Sie können als O-H-Valenzschwingungen interpretiert werden. Die Übergänge der Gruppe Ib vom Typ $0n-1n$ und $2n-3n$ werden als Tunnelübergänge bezeichnet, da deren Frequenzen mit wachsendem Potentialwall gegen 0 gehen.

Mit der Gruppe IIa bezeichnen wir die kombinierten Übergänge der O-O-Schwingung mit den Tunnelübergängen vom Typ $0n-1n'$. Die kombinierten Übergänge der O-O-Schwingung mit der O-H-Valenzschwingung vom Typ $0n-3n'$ und $1n-2n'$ werden in Gruppe IIb zusammengefaßt.

Tab. 2.4 gibt die Übergangsfrequenzen $\nu_{m,n}$ und relativen Intensitäten I_{mn} nach der oben beschriebenen Gruppenzuordnung wieder. In Arbeit⁸ wird diese Gruppeneinteilung ausführlich diskutiert und in Tab. 2 für das $H_5O_2^+$ verwendet. Sowohl Tab. 2 als auch Tab. 2.4 geben den feldfreien Fall wieder. Beide Tabellen sind qualitativ einander ähnlich.

Der Tunnelübergang 00-10 trägt bei kleiner Potentialschwelle den überwiegenden Anteil zur Absorption bei. Mit wachsendem Potentialwall konkurrieren die Übergänge 10-20 und 00-30 (in Tab. 2.4 beim O-O-Abstand $2.56 \text{ \AA}$). Mit weiterem Ansteigen der Schwelle wird der Übergang 00-10 immer unbedeutender. Beim H_5O_2^+ mit dem O-O-Abstand $2.7 \text{ \AA}$ ist die Übergangsintensität 10-20 die größte, der Tunnelübergang 00-10 beträgt nur noch rund $1/4$ des Übergangs 10-20. Für sehr große Potentialbarrieren wie im Fall des H_3O_2^- für $2.7 \text{ \AA}$ ist der Tunnelübergang 00-01 gegenüber den Übergängen 10-20 und 00-30 sogar zu vernachlässigen (in Tab. 2.4 ist dieser O-O-Abstand nicht mehr aufgezeichnet). Daraus müssen wir schließen: Bei Wasserstoffbrücken mit extrem hohen Potentialwall ist die Tunnelapproximation zur Intensitätsberechnung unbrauchbar, dafür aber um so besser zur Berechnung der statischen Polarisierbarkeit⁵.

Tabelle 2.4: Übergangsfrequenzen $\bar{\nu}_{mn}$ und Intensitäten I_{mn} für H_2O_2 für verschiedene O-O Abstände bei 0°C

Übergangstyp	O-O=2.4 Å		O-O=2.44 Å		O-O=2.48 Å		O-O=2.5 Å		O-O=2.56 Å	
	$\bar{\nu}_{mn}/cm^{-1}$	I_{mn}	$\bar{\nu}_{mn}/cm^{-1}$	I_{mn}	$\bar{\nu}_{mn}/cm^{-1}$	I_{mn}	$\bar{\nu}_{mn}/cm^{-1}$	I_{mn}	$\bar{\nu}_{mn}/cm^{-1}$	I_{mn}
Ia	00-30	5340.7	1.39	2.32	4550.3	3.98	4416.0	5.17	3474.5	36.02
	01-31	5442.6	0.01	0.01	4602.8	0.02	4457.1	0.04	3710.3	0.70
	02-32	5796.0	0.00	0.00	4739.9	0.00	4475.5	0.00	4031.5	0.01
Ia	10-20	1914.5	0.32	0.82	1776.1	2.08	1744.2	2.92	1939.8	42.48
	11-21	1959.5	0.00	0.01	1871.7	0.11	1837.3	0.13	1999.8	0.17
	12-22	2058.7	0.00	0.00	1925.3	0.02	1877.0	0.02	1888.8	0.04
	13-23	2278.5	0.00	0.00	2081.8	0.00	1880.9	0.00	1757.8	0.01
Ib	00-10	1273.9	130.94	132.44	917.1	132.09	846.9	136.84	218.8	72.13
	01-11	1267.8	1.82	1.90	897.2	2.07	829.1	2.20	385.8	3.34
	02-12	1356.2	0.02	0.02	912.1	0.07	788.3	0.07	604.2	0.01
	03-13	1648.6	0.01	0.00	938.5	0.00	690.1	0.00	913.0	0.00
Ib	20-30	2152.4	0.00	0.00	1857.1	0.00	1825.0	0.00	1315.9	0.00
	21-31	2215.8	0.00	0.00	1833.9	0.00	1790.7	0.00	1324.6	0.00
IIa	00-11	2042.6	15.12	17.58	1636.5	19.90	1575.3	16.59	1025.2	3.13
	00-12	2909.5	0.64	1.08	2392.8	1.70	2313.2	1.25	2056.2	0.54
	01-12	2134.1	0.40	0.52	1653.5	0.63	1567.0	0.50	1416.9	0.11
	01-13	3272.9	0.01	0.03	2895.4	0.05	2429.6	0.04	2749.8	0.12
	02-13	2495.0	0.02	0.03	1829.0	0.02	1650.9	0.02	1937.1	0.04
IIa	01-10	498.5	0.19	0.20	177.8	0.18	100.6	0.09	420.5	7.55
	02-11	489.3	0.02	0.02	155.8	0.02	50.4	0.02	426.8	0.01
	02-10	279.4	0.00	0.01	563.6	0.05	678.0	0.08	1233.2	1.25
	03-12	509.8	0.00	0.00	21.6	0.00	172.5	0.00	419.9	0.01
	03-10	1125.8	0.00	0.01	1454.1	0.06	1638.8	0.22	2257.3	0.43

Tabelle 2.4: Übergangsfrequenzen ν_{mn} und Intensitäten I_{mn} für H_3O_2^- für verschiedene O-O Abstände bei 0°C
(Fortsetzung)

Übergangstyp	O-O=2.44 Å		O-O=2.44 Å		O-O=2.48 Å		O-O=2.5 Å		O-O=2.56 Å	
	ν_{mn}/cm^{-1}	I_{mn}	ν_{mn}/cm^{-1}	I_{mn}	ν_{mn}/cm^{-1}	I_{mn}	ν_{mn}/cm^{-1}	I_{mn}	ν_{mn}/cm^{-1}	I_{mn}
00-31	6217.9	0.19	5757.8	0.34	5342.1	0.52	5203.3	0.51	4349.6	0.11
10-21	2728.2	0.01	2629.0	0.01	2591.1	0.01	2565.7	0.01	2806.2	1.88
01-30	4565.3	0.04	4173.2	0.08	3811.0	0.17	3669.8	0.18	2835.2	0.55
11-20	1145.7	0.00	1086.8	0.00	1056.7	0.00	1015.7	0.00	2158.6	0.02

3. KAPITEL: INDUKTIONSWECHSELWIRKUNG

Die Wechselwirkung, die das Absorptionsspektrum von Säure- und Basenlösungen am meisten prägt, ist die Induktionswechselwirkung. Wenn man nur sie allein berücksichtigt, werden schon viele Merkmale und Eigenschaften des beobachteten Kontinuums wiedergegeben. Daher wird in diesem Kapitel die Induktionswechselwirkung isoliert betrachtet; d.h. wir behandeln die Moleküle H_5O_2^+ und H_3O_2^- in einem äußeren konstanten Feld das parallel zur Brückenbindung gerichtet ist.

a) Berechnung der Extinktion

Die Induktionswechselwirkung ist bei Wasserstoffbrücken mit Doppelminimumpotential besonders stark ausgeprägt. Je höher der Potentialwall, desto größer ist auch die Wechselwirkung. Der Grund dafür ist die empfindliche Abhängigkeit der Protonwellenfunktion vom Grad der Unsymmetrie eines Doppelminimumpotentials. Diese Wechselwirkung ist ein besonderes Merkmal von Wasserstoffbrücken. Bei vielen innermolekularen Schwingungen hat das homogene elektrische Feld kaum einen Einfluß; bei einer idealen harmonischen Schwingung ist dieser Einfluß sogar gleich null.

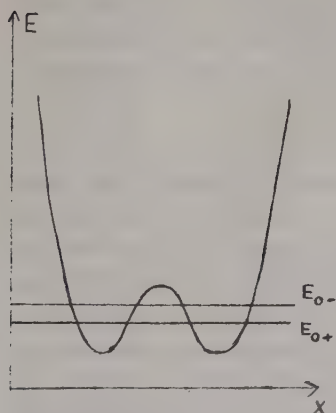


Bild 3.1

Einfache Berechnungen von E.G. WEIDEMANN und G. ZUNDEL⁵ zeigen, daß schon mit der Tunnelapproximation der Effekt der starken Induktionswechselwirkung qualitativ gut erfaßt werden kann. Bild 3.1 zeigt ein symmetrisches Doppelminimumpotential mit den beiden untersten Energieniveaus E_{0+} und E_{0-} . Die Störungstheorie für fast entartete Zustände⁵ mit dem Einfluß des elektrischen Feldes als Störung liefert für das Dipolmoment μ

$$\mu = \frac{2 p^2 F}{h \nu_0} \sqrt{1 + \tilde{Z}^2} \cdot \operatorname{tg} h \left(\frac{h \nu_0}{2 k T} \sqrt{1 + \tilde{Z}^2} \right) \quad (3.1)$$

Dabei ist ν_0 die Übergangsfrequenz und p das Übergangsmoment von E_{0+} nach E_{0-} (also $p = \langle 0+ | \hat{\mu} | 0- \rangle$) und

$$\tilde{Z} = \frac{2 p F}{h \nu_0} \quad (3.2)$$

Gl. (3.1) zeigt deutlich, daß mit höherem Potentialwall, d.h. kleinerem ν_0 die Feldabhängigkeit zunimmt. Ein interessanter Vergleich hierzu: Bei kleinen Feldern ($\tilde{Z} \ll 1$) und $h \nu_0 \ll kT$ gilt wie bei der Orientierungspolarisation $\alpha_s \sim 1/T$ (α_s : = statische Polarisierbarkeit). Bei der Orientierungspolarisation wird aber α_s durch das permanente Dipolmoment anstatt durch p bestimmt. Nicht so ausgeprägt wie beim Dipolmoment, aber auch sehr feldstärkeabhängig ist die durch das Unsymmetrischwerden des Potentials hervorgerufene Änderung der Übergangsfrequenz ν . Es gilt in der Tunnelapproximation⁵

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 + \tilde{Z}^2} \quad (3.3)$$

Nach einer genaueren Rechnung mit Berücksichtigung der höheren Zustände ist der Einfluß des Feldes wesentlich komplizierter⁶. Gl. (3.2) und (3.3) sind aber bei hohem Potentialwall eine gute Näherung⁶.

Aus Gl. (1.20) kann, wenn die Feldabhängigkeit der Energieniveaus und der Übergangsmomente bekannt ist, das Absorptionsspektrum unter Annahme eines bestimmten Linienprofils und einer Verteilung der inneren elektrischen Felder berechnet werden. Das Ergebnis einer solchen Rechnung ist direkt mit dem Experiment vergleichbar, so daß die absoluten Größenordnungen, die rein theoretisch ausgerechnet werden, überprüft werden können.

Die Spektren, die mit dem im folgenden beschriebenen einfachen Verfahren errechnet wurden, ergeben vernünftige

Absolutwerte für die Transmission, was wiederum für die zugrunde liegenden Modellvorstellungen der Säure- bzw. Baselösungen spricht. Das Spektrum in Bild 3.6 ist für das H_5O_2^+ unter der Annahme starrer O-O-Abstände berechnet worden. Die Absorption fällt hier zu niedrig aus, da der Anteil, den die O-O-Schwingung und andere Wechselwirkungen ausmachen, wegfällt. Trotzdem liefert schon dieses Modell Absorptionswerte der richtigen Größenordnung.

Bei der Transmissionsberechnung muß die Verteilungsfunktion der inneren Felder, die auf die Wasserstoffbrücke wirken, bekannt sein. Das Feld in wässriger Lösung setzt sich zusammen aus den Anionenfeldern bei Säure- bzw. Kationenfeldern bei Baselösungen, den Dipolfeldern der Wassermoleküle, den von anderen geladenen Wasserstoffbrücken herührenden Feldern und den Anionen- bzw. Kationenfeldern eines eventuell vorhandenen Neutralsalzes.

Wegen der vielen verschiedenen Ursachen des elektrischen Feldes ist es schwer, eine Verteilungsfunktion zu ermitteln. Bei vielen voneinander unkorrelierten Ursachen kann man jedoch eine Gaußverteilung um ein mittleres Feld $\bar{F}$ annehmen. Bei der Rechnung nehmen wir eine Feldstreuung $\gamma_F/\sqrt{2} = \bar{F}$ an. Mittelt man nun den Ausdruck für χ aus Gl. (1.20) mit einer solchen Gaußverteilung des elektrischen Feldes, so ergibt sich

$$\chi = \sum_{m \neq m'} \int_0^{\infty} dF \frac{4\pi^2 \rho d \langle K_m | \hat{u} | m \rangle^2 \omega_{m'm} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_{m'm})^2}{\alpha^2}\right]}{3 G \cdot Z \cdot c \hbar \int_0^{\infty} \exp\left[-(F - \bar{F})^2 / \gamma_F^2\right] dF} \times$$

$$\times \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \exp\left[-(F - \bar{F})^2 / \gamma_F^2\right] \quad (3.4)$$

Die Feldstärkeabhängigkeit steckt in den Übergangsfrequenzen und -momenten, den Energieniveaus, der Zustandssumme und

dem bestimmten Integral G (siehe Kap. 1). In Kapitel 2 wurde die Methode zur Berechnung der Übergangsfrequenzen und -momente für verschiedene Feldstärken beschrieben. Mit Hilfe der Polynomannäherung werden die Übergangsmomente und -frequenzen als Funktion der Feldstärke dargestellt.

Die Wahl von γ_F ist willkürlich. Die Variation von γ_F verändert das Spektrum jedoch nur unwesentlich. γ_F wurde versuchsweise bis zu 20 % variiert. Die Folge war eine unwesentliche Änderung hauptsächlich in der Intensität des Spektrums, die im Bereich der Meßgenauigkeit liegt.

Als mittlere Feldstärke wird der aus Experimenten ermittelte Wert $F = 5 \times 10^6$ V/cm angenommen¹⁹. Abweichungen von diesem Wert haben zur Folge, daß bei größeren mittleren Feldstärken die Absorption abnimmt (siehe Bilder 3.9 und 3.13). Diese Tatsache wird durch das Experiment bestätigt (siehe Bild A14), wonach bei Zugabe einer bestimmten Menge Neutralsalz von Alkalimetallen die Extinktion je nach Größe des Kations des Neutralsalzes abnimmt. Denn kleineres Kation bedeutet größere Feldstärke, da es sich näher an das $H_5O_2^+$ bzw. $H_3O_2^-$ anlagern kann. Die Anlagerung an $H_3O_2^-$ gelingt wegen dessen Ladungsvorzeichen wesentlich besser als an $H_5O_2^+$; daher wird auch im Experiment bei Säuren ein nicht so großer Effekt durch Neutralsalzzugabe beobachtet wie bei Basen.

Interessant ist auch ein Vergleich des Spektrums von $H_5O_2^+$ mit dem Spektrum, das mit der Tunnelapproximation berechnet wurde (siehe Bild 3.7).

Da bei der Tunnelapproximation nur die beiden untersten Niveaus berücksichtigt werden, ist bei großen Frequenzen die Transmission 100 %. Bei 600 cm^{-1} ist die Transmission mit den nach Gl. (3.4) für feste O-O-Abstände berechneten Werten durchaus vergleichbar (siehe Bilder 3.3 bis 3.8).

Ein großer Vorteil der Tunnelapproximation ist der geringe Rechenaufwand. Das mit der Tunnelapproximation berechnete Transmissionsspektrum des $H_5O_2^+$ ist sehr einfach, wie wir im folgenden sehen werden.

SCHICHTDICKE=10 μ , KONZENTRATION=10 NORMAL, FELDSTÄRKE=5x10⁶ V/CM

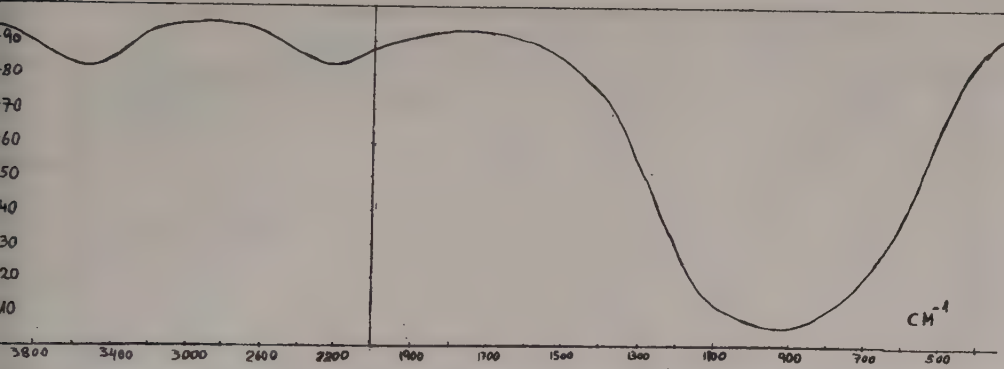


BILD 3.3: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H₅O₂⁺ FÜR STARRE O-ATOME BEI 300°K. O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND = 2.5 Å.

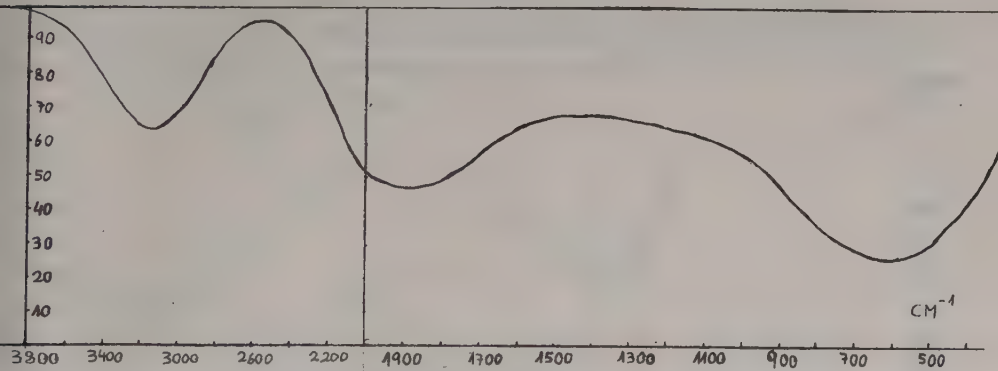


BILD 3.4: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H₅O₂⁺ FÜR STARRE O-ATOME BEI 300°K. O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND=2.6 Å.

DIE BERECHNUNGEN DIE ZU BILDER 3.3 UND 3.4 FÜHREN BERÜCKSICHTIGEN NUR DIE INDUKTIONSWECHSELWIRKUNG.

SCHICHTDICKE=10 μ , KONZENTRATION=10 NORMAL, FELDSTÄRKE=5x10⁶ V/CM

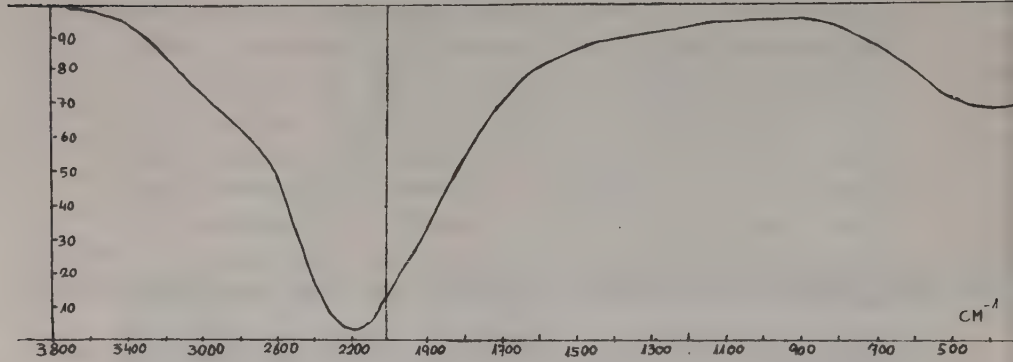


BILD 3.5: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H₅O₂⁺ FÜR STARRE O-ATOME BEI 300°K. O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND = 2.7 Å.

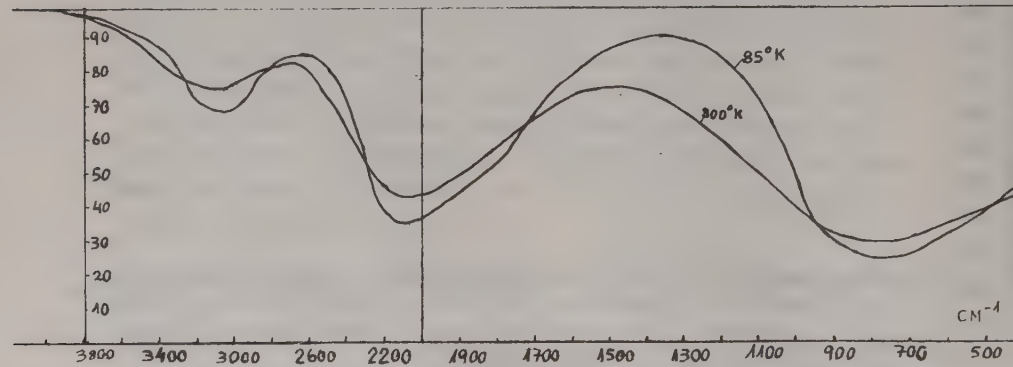


BILD 3.6: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H₅O₂⁺ FÜR STARRE O-ATOME BEI 85°K UND 300°K. MITTLERER O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND = 2.6 Å.

TUNNELAPPROXIMATION.

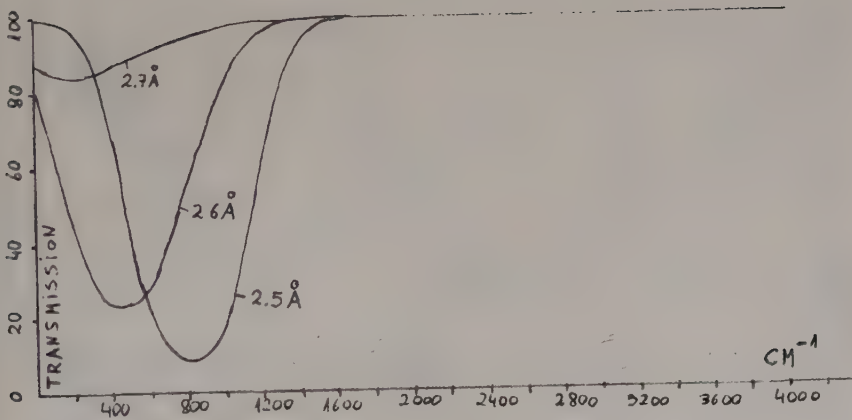


BILD 3.7: TRANSMISSIONSSPEKTRUM DES H_5O_2^+ NACH DER TUNNELAPPROXIMATION FÜR DIE O-O GLEICHGEWICHTSABSTÄNDE 2.5 Å, 2.6 Å UND 2.7 Å, BEI 10μ , 10 NORMAL UND 5×10^6 V/CM.

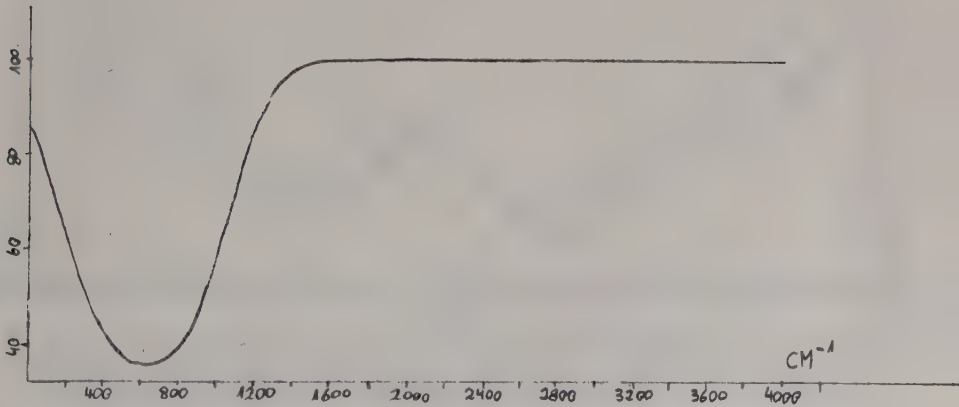


BILD 3.8: TRANSMISSIONSSPEKTRUM DES H_5O_2^+ NACH DER TUNNELAPPROXIMATION FÜR EINEN MITTLEREN O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND VON 2.6 Å, BEI 10μ , 10 NORMAL UND 5×10^6 V/CM.

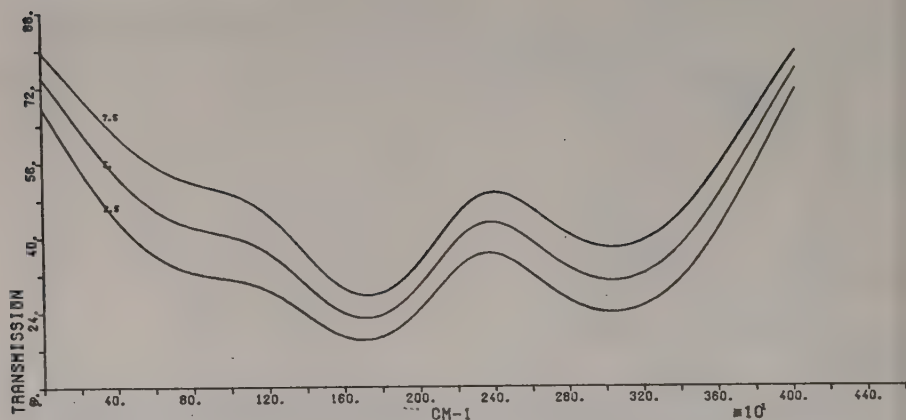


BILD 3.9:

TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H_5O_2^+ BEI EINER KONZENTRATION VON 10 NORMAL, EINER SCHICHTDICKE VON 10μ UND BEI 290°K , FÜR DIE MITTL FELDSTÄRKEN $2.5, 5$ UND 7.5×10^6 VOLT/CM.

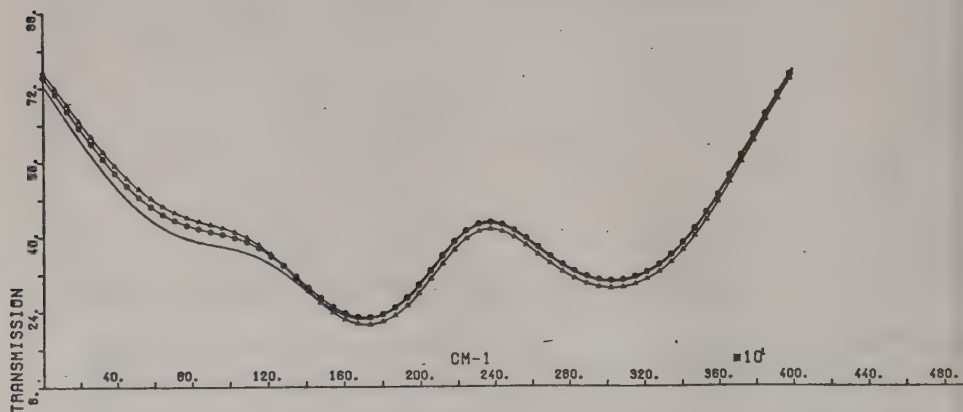


BILD 3.10: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H_5O_2^+ BEI 10 NORMAL, 10μ UND 5×10^6 VOLT/CM, FÜR DIE TEMPERATUREN $85, 290$ UND 363°K .

- 363°K
- • 290°K
- ▲ ▲ 85°K

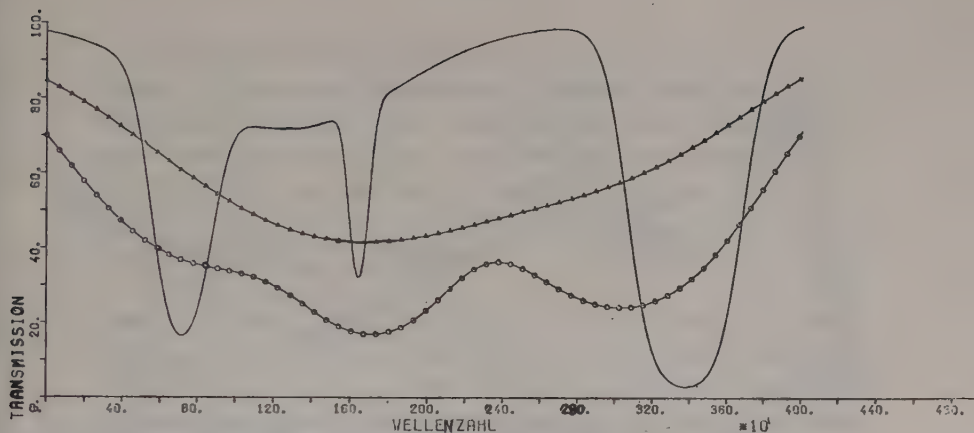


BILD 3.11: VERGLEICH DER TRANSMISSIONSSPEKTREN VON WASSER, H_5O_2^+ MIT EINEM MITTLEREN O-O GLEICHGEW. ABST. VON 2.6 Å UND H_3O_2^- MIT EINEM MITTLEREN O-O GLEICHGEW. ABST. VON 2.44 Å, FÜR DIE INDUKTIONSWECHSELWIRKUNG BEI 12 NORMAL, 10μ , 290°K UND $5 \times 10^6 \text{ V/CM}$. BEI WASSER 55N, DA ES IM FLÜSSIGEN ZUSTAND DIESE KONZENTRATION HAT.

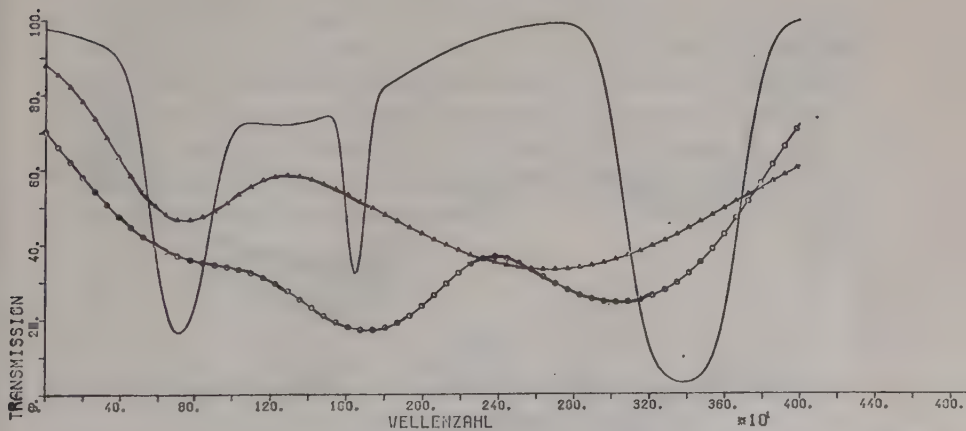


BILD 3.12: DAS GLEICHE WIE IN BILD 3.11, NUR HAT HIER H_3O_2^- EINEN MITTLEREN O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND VON 2.5 Å.

— H_2O
 ... H_5O_2^+
 ▲▲▲ H_3O_2^-

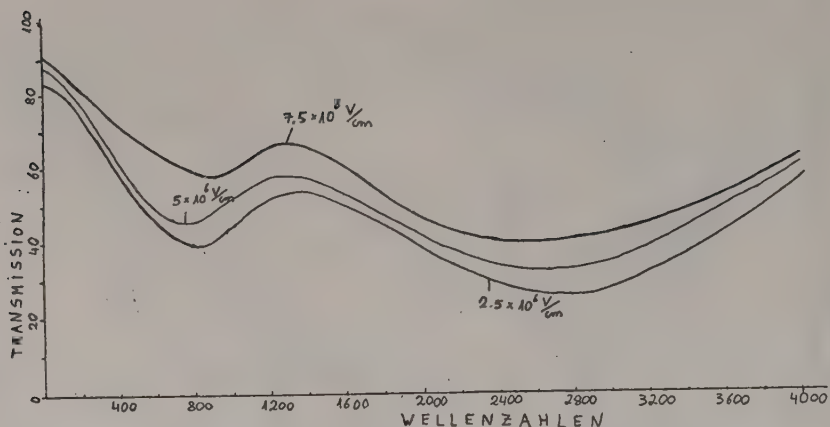


BILD 3.13: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H_2O_2 BEI 10 NORMAL, 10μ UND 290°K , FÜR DIE MITTLEREN FELDSTÄRKEN 2.5×10^6 , 5×10^6 UND $7.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$. MITTLERER O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND = 2.5Å .

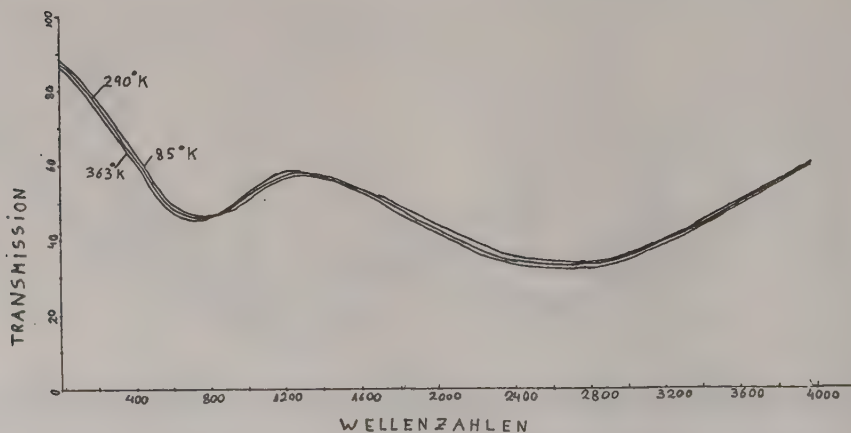


BILD 3.14: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H_2O_2 BEI 10 NORMAL, 10μ UND $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$, FÜR DIE TEMPERATUREN 85°K , 290°K UND 363°K . MITTLERER O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND = 2.5Å .

In einem Doppelminimumpotential wie in Bild 3.1 werden die Übergangsfrequenzen in Abhängigkeit von der Feldstärke durch Gl. (3.3) beschrieben. Das Übergangsmoment von E_+ nach E_- ist in der Tunnelapproximation durch die folgende Beziehung gegeben:

$$\langle + | \hat{\mu} | - \rangle = \frac{\rho}{\sqrt{1 + \tilde{Z}^2}} \quad (3.5)$$

$\tilde{Z}$ ist die in Gl. (3.2) definierte Größe. E_+ und E_- sind hierbei die durch das elektrische Feld verschobenen Energieniveaus E_{0+} und E_{0-} . Aus Gl. (3.5) sieht man, daß mit zunehmender Feldstärke der Übergang von E_+ nach E_- abnimmt. Die Übergangsintensität, gegeben durch

$$I_{+-} = \nu |\langle + | \hat{\mu} | - \rangle|^2 = \frac{\rho^2 \nu_0}{\sqrt{1 + \tilde{Z}^2}} \quad (3.6)$$

nimmt ebenfalls mit zunehmender Feldstärke ab.

Bei einer Gauß'schen Feldverteilung und einem Gauß'schen Linienprofil erhielten wir Gl. (3.4). Setzen wir die für den Übergang zwischen den beiden untersten Energieniveaus nach der Tunnelapproximation berechneten Werte für $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle$ und ω_{nm} gemäß Gl. (3.3) und (3.5) in (3.4) ein, und vernachlässigen wir alle anderen Übergänge, so erhalten wir den folgenden Ausdruck.

$$\alpha = \frac{\nu_0 \rho^2 \sqrt{2} \cdot 0.05 \text{ Nor} \cdot d}{\alpha_i \bar{F} \pi \operatorname{erf}(\frac{1}{\sqrt{2}} + 1)} \times \int_0^\infty \frac{\exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_0 \sqrt{1 + \tilde{Z}^2}}{\alpha_i} \right)^2 - \left(\frac{F - \bar{F}}{\gamma_F} \right)^2 - \frac{\hbar \nu}{2kT} \right]}{\tilde{Z} \left(1 + \sqrt{1 + \tilde{Z}^2} \operatorname{erf} \left(\frac{\nu_0 \sqrt{1 + \tilde{Z}^2}}{\alpha_i} \right) \right)} dF \quad (3.7)$$

Hierbei ist Nor die Molzahl der Wasserstoffbrückenmoleküle pro Liter und d die Schichtdicke in μ gemessen. Ferner muß $\bar{F}$ in Einheiten von 10^6 V/cm eingesetzt werden. Gl. (3.7) ist verglichen mit Gl. (3.4) sehr vereinfacht. Die Summa-

tion über die Indizes m und n , die Rechenschritte für die Polynomanpassung und die zusätzlichen Rechnungen an den Stellen, an denen Fermiresonanz stattfindet, fallen weg. Bilder 3.7 bis 3.8 zeigen die mit Gl. (3.7) berechneten Transmissionsspektren für die O-O-Gleichgewichtsabstände 2.5, 2.6 und 2.7 Å sowie das Spektrum, bei dem über diese Abstände mit den statistischen Gewichten 1:2:1 gemittelt wurde.

Der absolute Wert der Transmission im niederen Frequenzbereich ist mit dem Experiment in guter Übereinstimmung. Die O-O-Gleichgewichtsabstände sowie deren Verteilung wurden aus Experimenten mit Neutronenbeugung^{16a} übernommen. Für nicht zu konzentrierte Protonlösungen ergibt sich der mittlere O-O-Abstand zu 2.6 Å. Die Rechenzeit, die für das Transmissionsspektrum nach der genauen Methode gemäß Gl. (3.4) benötigt wird, liegt in der Größenordnung einer Stunde, die Rechenzeit für $\mathcal{A}$ nach Gl. (3.7) beträgt hingegen auf der gleichen Rechenanlage nur einige Minuten.

b) Das H_5O_2^+ -Spektrum

Löst man starke, meist sauerstofffreie Säuren in Wasser, so entsteht die Konfiguration H_5O_2^+ . Dies konnte z.B. von D. SCHIÖBERG² mit Hilfe von IR-spektroskopischen Messungen gezeigt werden. Man hat also somit eine einfache Methode zur Erzeugung von H_5O_2^+ -Konfigurationen, mit denen die Berechnungen direkt verglichen werden können.

Das beobachtete Kontinuum von Säurelösungen hat mehrere Ursachen. Als hauptsächliche Ursache ist die Feldverteilung und große Feldabhängigkeit der Übergangsfrequenzen und -momente zu nennen.

Fast gleich großen Beitrag zum Kontinuum leistet die Verteilung der O-O-Gleichgewichtsabstände (nicht zu verwechseln mit der O-O-Abstandsänderung durch die O-O-Schwingung um eine Gleichgewichtslage). Andere Ursachen sind die Leitfähigkeitsabsorption (Kapitel 5), die thermische Umordnung der vom elektrischen Feld induzierten Dipolmomente (Kapitel 7) und die Kopplung der O-O- mit der O-H-Schwingung.

Die starke Absorption rührt im wesentlichen von der Mitschwingung der Elektronen im H_5O_2^+ und H_3O_2^- , welche in entgegengesetzte Richtung wie das Proton schwingen und so den Dipoloperator vergrößern, her.

Bei der Berechnung für festen O-O-Abstand läßt sich der Beitrag der O-O-Abstandsverteilung zum Kontinuum sehr leicht sehen. Bilder 3.3 bis 3.5 zeigen die nach Gl. (3.4) berechneten Transmissionspektren für die O-O-Gleichgewichtsabstände 2.5, 2.6 und 2.7 Å.

Wir sehen: Je länger der O-O-Abstand ist, desto stärker ist auch die Absorption im großen Wellenzahlenbereich. Bild 3.6 zeigt das über die genannten O-O-Abstände nach der Verteilung 1:2:1 gemittelte Spektrum. Verglichen mit den Messungen von D. SCHIÖBERG² liegt das Absorptionsmaximum bei 1750 cm^{-1} um 350 cm^{-1} zu hoch (Bild A13). Dieser Mangel liegt, wie weiter unten begründet, an der Vernachlässigung der O-O-Schwingung.

Beim Vergleich der anderen Absorptionsmaxima mit dem Experiment muß bedacht werden, daß die Messungen der Absorption von H_5O_2^+ -Gruppierungen in wässriger Lösung gemacht werden, so daß sich die Absorptionsbanden des Wassers überlagern. So erscheint im Experiment das Maximum bei 3100 cm^{-1} zu höheren Frequenzen hin verschoben. Die Ursache dafür ist die Überlagerung der O-H-Valenzschwingung des Wassers, die bei 3400 cm^{-1} liegt.

Im Gegensatz zum Experiment ist bei den Spektren in Bild 3.6 ein ausgeprägter Temperaturgang festzustellen. Dieser Widerspruch entsteht durch die Vernachlässigung der O-O-Schwingungen (siehe Bilder 3.6 und 3.10).

Die Miteinbeziehung der O-O-Schwingungen sowie der Kopplung der O-H- und O-O-Schwingungen ergibt in mehreren Punkten eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das Absorptionsmaximum, das bei festem O-O-Abstand bei 2100 cm^{-1} liegt, verschiebt sich nach 1700 cm^{-1} (siehe Bild 3.10). Das im Experiment beobachtete Absorptionsmaxi-

mum bei 1200 cm^{-1} rührt nicht von der Wasserstoffbrücken-schwingung her, sondern hat seine Ursache in der Kopplung der Deformationsschwingung der H-Brücke des H_5O_2^+ mit der ersten Oberschwingung der Torsionsschwingung des Wassermoleküls¹.

Auch bei der zweidimensionalen Behandlung des H_5O_2^+ ist das Wasser nur in Form seines von ihm ausgehenden Feldes berücksichtigt worden. Eine einfache Überlagerung des Wasserspektrums über das H_5O_2^+ -Spektrum ist nicht möglich, da sich die Schwingungen beider Systeme gegenseitig beeinflussen. Insbesondere wird, wie das IR-Spektrum zeigt, die Torsionsschwingung des Wassers bei 710 cm^{-1} durch die Wasserstoffbrücken stark gehemmt.

Ein weiterer Punkt, der nicht mit berücksichtigt werden kann, ist die Kopplung der O-O-Schwingung mit der 'freien' O-H-Valenzschwingung, d.h. der O-H-Gruppen, die an der H-Brückenbindung im H_5O_2^+ nicht beteiligt sind.

Das relative Absorptionsminimum bei 2400 cm^{-1} (siehe Bild 10 und A13) wird durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben, da dort die Wasserbanden wenig Einfluß haben.

Der Temperaturgang ist, wie Bild 3.10 zeigt, äußerst gering und somit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Ursache für die schwache Temperaturabhängigkeit ist die folgende: Bei Entstehung heißer Übergänge (Hot Bands) werden andere Übergänge mit ungefähr gleicher Frequenz im gleichen Maße geschwächt, wie die Intensität der heißen Übergänge zunimmt⁸.

Bild 3.9 zeigt die Abhängigkeit der Transmission von der mittleren Feldstärke. Eine nicht zu große Feldstärkeänderung macht sich fast nur in der Intensität und nicht in deren Frequenzabhängigkeit bemerkbar, obwohl sich die einzelnen Energieniveaus verschieben. An der Fermiresonanz (Bild 3.2) der O-H-Grundschiwingung mit der O-O-Grundschiwingung, also der Übergänge 00-10 und 00-01, bei einem O-O-Abstand $2.6\text{ \AA}$ läßt sich dieser Sachverhalt gut demonstrieren. Beim elektrischen Feld $2 \times 10^6\text{ V/cm}$ ist der Übergang

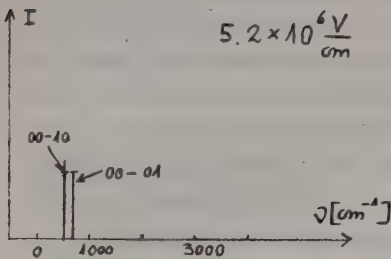
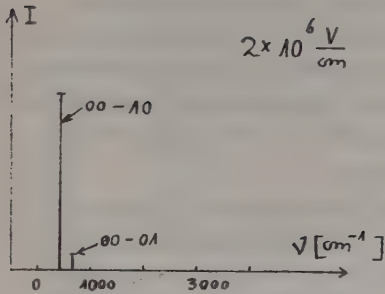


Bild 3.2

00-01 sehr schwach und der Übergang 00-10 (Tunnelübergang) sehr stark. Beim Feld von 5.2×10^6 V/cm jedoch sind beide Übergänge gleich stark, da sie sich gegenseitig beeinflussen (siehe Kapitel 6). Die Gesamtintensität der Übergänge 00-10 und 00-01 hat sich durch die Erhöhung des Feldes von 2×10^6 nach 5.2×10^6 V/cm zwar geschwächt; die mittleren Übergangsfrequenzen haben sich hingegen nur unwesentlich verändert.

c) Das H_3O_2^- -Spektrum

Beim Auflösen starker Basen wie NaOH, KOH usw. entsteht durch Anlagerung der OH-Gruppe an ein Wassermolekül die Konfiguration H_3O_2^- . Bei dieser H-Brückenbindung in wässriger Lösung ist der O-O-Abstand noch nicht experimentell untersucht worden. Daher haben wir nach der in Kapitel 2 beschriebenen einfachen Methode die O-O-Abstandsverteilung mit Hilfe der bekannten O-O-Abstände des H_5O_2^+ berechnet.

Die Ursachen des Kontinuums sind die gleichen wie beim H_5O_2^+ . Das Doppelminimum aber ist für den mittleren O-O-Abstand von $2.44 \text{ \AA}$ nicht so ausgeprägt wie beim H_5O_2^+ bei dessen mittleren O-O-Abstand von $2.6 \text{ \AA}$.

Das berechnete Spektrum des H_3O_2^- bei einem mittleren O-O-Abstand von $2.44 \text{ \AA}$ unterscheidet sich von dem des

H_5O_2^+ hauptsächlich in zwei Punkten. Erstens sind beim H_3O_2^+ im Gegensatz zum H_5O_2^+ keine deutlichen Strukturen, d.h. keine relativen Maxima, Minima und Wendepunkte zu finden und zweitens liegt die Absorption im gesamten Wellenzahlenbereich bis zu 4000 cm^{-1} weit unter der des H_5O_2^+ , was in Bild 3.11 deutlich zu sehen ist.

Vergleicht man das H_3O_2^- -Spektrum mit dem gemessenen, so ist übereinstimmend, daß die Absorptionsintensität bei niederen Wellenzahlen bis zu 1000 cm^{-1} ungefähr um den Faktor 2 geringer ist als beim H_5O_2^+ . Die Absorption bei höheren Wellenzahlen sollte für beide Systeme jedoch ungefähr gleich sein. Die schwache Absorption des H_3O_2^- bei höheren Wellenzahlen steht in krassem Widerspruch zum Experiment. Die Ursache für diese Diskrepanz ist nicht in irgendeiner Vernachlässigung zu suchen.

Daß H_5O_2^+ bei Wellenzahlen um 700 cm^{-1} nach dem Experiment schwächer absorbiert als H_3O_2^- liegt daran, daß die starke Behinderung der Torsionsschwingung durch H-Brücken beim H_5O_2^+ ausgeprägter ist. Der Grund ist, daß das Proton des H_5O_2^+ zwei, die OH-Gruppe hingegen nur ein Wassermolekül an dessen Torsionsschwingung hindert. Die Kontinuumsabsorption ist daher, wenn man diesen Effekt unter der Annahme, daß die Torsionsschwingung der Wassermoleküle im H_5O_2^+ und H_3O_2^- gänzlich aufgehoben wird, abschätzt, für H_5O_2^+ etwas stärker als für H_3O_2^- .

Ein zweiter großer Widerspruch ist das Fehlen von Strukturen, die im Experiment beobachtet werden. Das Absorptionsminimum bei 1250 cm^{-1} (siehe Bild A13 und 3.11) ist in den Rechnungen nicht einmal andeutungsweise vorhanden, und das Absorptionsmaximum bei 2800 cm^{-1} (durch die OH-Valenzschwingung außerhalb der H-Brückenbindung im H_5O_2^+ im Experiment etwas zu größeren Wellenzahlen hin verschoben) ist in der Rechnung nur durch einen angedeuteten Knick bei 3200 cm^{-1} zu erkennen.

Diese groben Widersprüche zum Experiment geben Anlaß zu der Annahme, daß wir bei unseren Rechnungen einen unrealistischen O-O-Abstand gewählt haben. Die Berechnung des O-O-Abstandes (Kapitel 2) hatte zur Voraussetzung, daß der Einfluß des Lösungsmittels beim H_5O_2^+ und H_3O_2^- gleich ist. Dies ist, nach den Ergebnissen zu schließen, nicht der Fall, vielmehr ist der Faktor U' aus der Buckingham-Gl. (8.11) (siehe Kapitel 8) für H_5O_2^+ und H_3O_2^- verschieden. Da wir aber U' , den Gradienten des Wechselwirkungspotentials des Lösungsmittels im Absorbermolekül, nicht kennen, müssen wir einen neuen mittleren O-O-Abstand im H_3O_2^- annehmen.

Das Fehlen von Strukturen im Transmissionsspektrum und die zu geringe Intensität bei hohen Frequenzen lassen auf ein zu wenig ausgeprägtes Doppelminimum schließen. Aus diesen Gründen haben wir einen mittleren O-O-Abstand von 2.5 Å angenommen (siehe dazu auch Kapitel 9).

Die O-O-Abstandsverteilung, die zur Berechnung der Spektren in Bild 3.12 bis 3.14 angenommen wird, ist 2.44, 2.5 und 2.56 Å mit den statistischen Gewichten 1:2:1. Bild 3.12 zeigt das H_3O_2^- -Spektrum für einen mittleren O-O-Abstand von 2.5 Å verglichen mit dem des H_5O_2^+ .

Hier sehen wir das Absorptionsmaximum bei 2800 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Die Absorption ist wie im Experiment für hohe Wellenzahlen für beide Systeme ungefähr gleich; bei niederen Wellenzahlen bis zu 1000 cm^{-1} ist sie geringer. Das Absorptionsminimum bei 1250 cm^{-1} wird durch die Rechnung gut wiedergegeben, nach der es bei ca. 1300 cm^{-1} liegt.

Für kleine Wellenzahlen ist die berechnete Absorption für H_5O_2^+ und H_3O_2^- zu gering. Dies liegt daran, daß die Wechselwirkungen zwischen den Brücken und den Wassermolekülen außer Acht gelassen sind.

Die insgesamt viel bessere Übereinstimmung des für einen mittleren O-O-Abstand von 2.5 Å statt 2.44 Å berech-

neten Spektrums ist ein Zeichen dafür, daß der wirkliche O-O-Abstand bei $2.5 \text{ \AA}$ liegt. Es wäre interessant, dies durch Messungen zu überprüfen, wobei allerdings anzunehmen ist, daß bei hochkonzentrierten Baselösungen der O-O-Abstand geringer wird, genau so wie es bei den Säurelösungen der Fall ist.

Der Temperaturgang der Transmission ist äußerst schwach. Die Gründe hierfür sind die gleichen wie beim H_5O_2^+ (siehe Bild 3.14).

Abschließend können wir feststellen: Mit unseren einfachen Modellvorstellungen über die für den größten Teil der IR-Absorption in Säure- bzw. Baselösung verantwortlichen Molekülverbände H_5O_2^+ und H_3O_2^- lassen sich die wesentlichen Merkmale, wie die starke Absorption, das Auftreten eines Kontinuums und die wichtigsten Eigenschaften des Kontinuums erklären.

4. KAPITEL: PROTON-DISPERSIONSWECHSELWIRKUNG

Im nächsten Schritt untersuchen wir den Einfluß der Protonen-Dispersionswechselwirkung auf die Absorptionsspektren von Säure- und Baselösungen. Aus quantitativen Berechnungen für das H_5O_2^+ stellt sich heraus, daß die Protonen-Dispersionswechselwirkung bezüglich der Absorption nur eine untergeordnete Rolle spielt.

In einer Arbeit von E.G. WEIDEMANN und G. ZUNDEL⁷ wird der Einfluß zweier symmetrischer Wasserstoffbrücken aufeinander mit Hilfe der Störungsrechnung für fast entartete Zustände²⁰ berechnet. Es werden dabei drei Näherungen gemacht: die paarweise Wechselwirkung zwischen den H-Brücken, die Tunnelapproximation und die Dipolnäherung, wonach beide Brücken nur wie zwei Dipole miteinander wechselwirken. Dies gilt allerdings für kürzere Abstände nicht mehr, aber erweist sich, um Grundstrukturen zu erkennen, als recht gut⁷. In einer 5 normalen Säurelösung ist der mittlere Abstand zwischen den Brücken ca. 7 Å. In diesem Bereich ist die Dipolnäherung noch brauchbar.

Der Wechselwirkungsoperator zwischen zwei H-Brücken in der Dipolnäherung lautet:

$$W = \frac{\hat{\mu}_1 \hat{\mu}_2 g}{\epsilon R^3} \quad (4.1)$$

Hierbei sind $\hat{\mu}_1$ und $\hat{\mu}_2$ die Komponenten der Dipoloperatoren von zwei H-Brücken 1 und 2 in Richtung der Brückenachsen (siehe Bild 4.1), R der Abstand der Brückenmittelpunkte und g der Orientierungsfaktor

$$g = \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{m})(\vec{m}_2 \cdot \vec{m}) \quad ; \quad \vec{m} = \frac{\vec{R}}{R} \quad (4.2)$$

$$\vec{m}_i = \frac{\vec{\mu}_i}{\mu_i}$$

Bezeichnen wir mit

$$\rho = \langle 0+ | \hat{\mu}_1 | 0- \rangle = \langle 0+ | \hat{\mu}_2 | 0- \rangle \quad (4.3)$$

wobei $|o+\rangle$ und $|o-\rangle$ die Eigenfunktion der beiden unteren Energieniveaus sind, so ist die Verschiebung des Grundzustandes (siehe Bild 4.2°)

$$\Delta E_{o+o+} = \hbar \nu_0 (1 - \sqrt{1+B^2}) ; \quad B = \frac{p^2 q}{\epsilon R^3 \hbar \nu_0} \quad (4.4)$$

Die anderen Energieniveaus in Bild 4.2° verschieben sich unter dem Einfluß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung folgendermaßen:

$$\Delta E_{o+o-} = -\hbar \nu_0 B \quad (4.5)$$

$$\Delta E_{o-o+} = \hbar \nu_0 B \quad (4.6)$$

$$\Delta E_{o-o-} = -\hbar \nu_0 (1 + \sqrt{1+B^2}) \quad (4.7)$$

Aus diesen Ausdrücken erkennt man die Zunahme der Energieniveausherschiebung bei Erhöhung des Potentialbergs (Verkleinerung von ν_0).

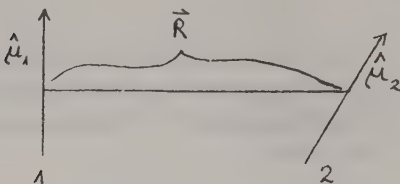


Bild 4.1°

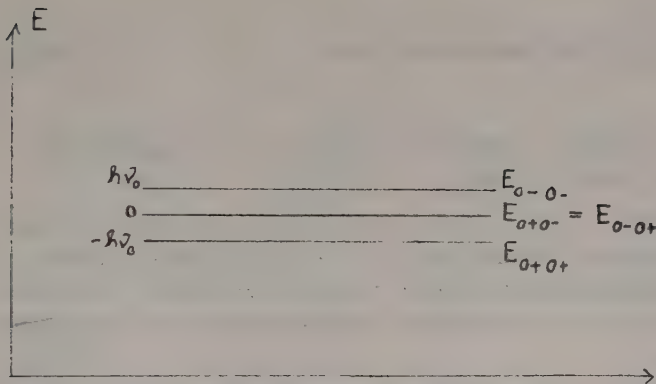


Bild 4.2

Termschema der untersten 4 Energieniveaus zweier H-Brücken ohne gegenseitige Wechselwirkung

Die Berechnung der Energieniveaushiftungen wurde von F. KREMER⁹ auf die 16 untersten Energieniveaus erweitert. Es lassen sich dann aber keine geschlossenen Ausdrücke angeben wie in Gl. (4.4) bis (4.7), da eine 16×16 Matrix diagonalisiert werden muß.

Um eine kontinuierliche Abhängigkeit der Energieniveaus und Übergangsmomente von R und g zu bekommen, wurden die für 7 verschiedene Werte von R und g gewonnenen Resultate an ein Polynom 6. Grades in R und g angepaßt. Die Berechnung der Transmission erfolgte wie im Fall der Induktionswechselwirkung mit Gl. (1.20).

Statt $\alpha_L = 240 \text{ cm}^{-1}$ wird eine Halbwertsbreite von 360 cm^{-1} ($\hat{=} \alpha_L = 300 \text{ cm}^{-1}$) angenommen, da wir die Streuung des Brückenabstandes R um einen mittleren Abstand vernachlässigen.

Da wir die Spektren in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmen wollen, müssen wir R durch die Konzentration ersetzen. Zwischen der Normalität N_{or} der H^+ -Ionenkonzentration (gleich Konzentration des H_5O_2^+) und dem Abstand R zweier Brücken gilt folgende Beziehung:

$$R = (1.66 / N_{or})^{\frac{1}{3}} \times 10^{-9} \text{ m} \quad (4.8)$$

unter der Annahme, daß alle H-Brücken gleichmäßig über den Raum verteilt sind.

Setzen wir Gl. (4.8) in Gl. (4.1) ein, so sieht man, daß der Wechselwirkungsoperator W proportional zu der Konzentration der H-Brücken ist, und es ergeben sich daraus die von N_{or} abhängigen Energieniveaus und Übergangsmomente.

Bilder 4.1 bis 4.3 zeigen die Transmission in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene g -Werte für die O-O-Abstände 2.5, 2.6 und 2.7 Å bei einer 20 normalen Säurelösung.^{*)} Zu erkennen ist ein deutlicher Einfluß des Orientierungsfaktors g bei kleinen Frequenzen. Bild 4.4 zeigt den Transmissionsverlauf für einige g -Werte, wobei wie früher über die O-O-Abstände gemittelt wurde. Der Einfluß von g mittelt sich hier zum großen Teil weg. Der Fall $g = 0$ auf Bild 4.4 entspricht dem wechselwirkungsfreien Fall, bei dem die Protodispersionswechselwirkung die Absorption nicht beeinflusst.

Interessant ist der Verlauf der Extinktion als Funktion des g -Faktors. Bilder 4.5 und 4.6 zeigen den in verschiedenen Frequenzbereichen unterschiedlichen Kurvenverlauf. Hohe Frequenzen werden nur minimal beeinflusst.

Bilder 4.7 und 4.8 zeigen einen Sättigungseffekt der Extinktion bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit von $H_5O_2^+$, der sich aus der Protonen-Dispersionswechsel-

^{*)} Bei einer 20 normalen Säurelösung ist die Dipolnäherung nur für qualitative Berechnungen brauchbar

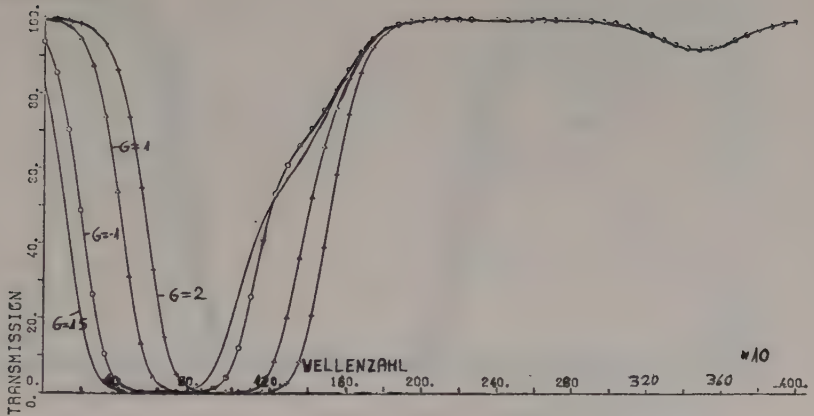
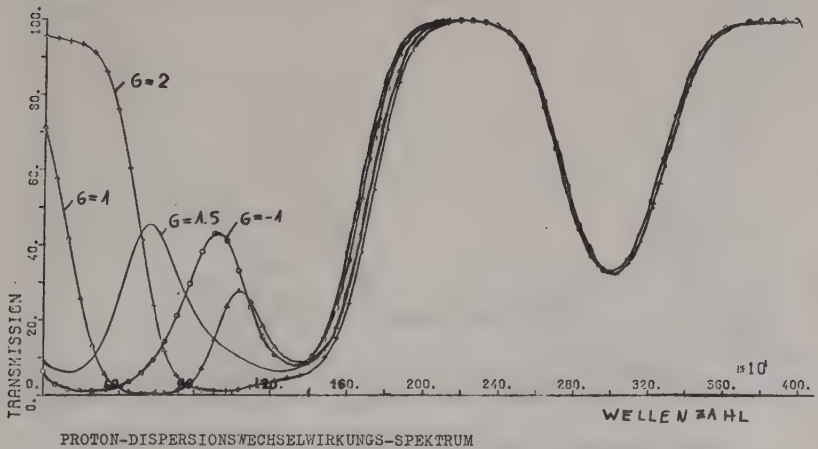


BILD 4.1: ORIENTIERUNGSFAKTOR G - ABHÄNGIGKEIT DES TRANSMISSIONS-
SPEKTRUMS VON $H_5O_2^+$ FÜR DIE PROTONDISPERSIONS-WW BEI 20 NORMAL,
2 μ UND 290°K FÜR DEN O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND 2.5A.



PROTON-DISPERSIONSWECHSELWIRKUNGS-SPEKTRUM

BILD 4.2: DAS GLEICHE WIE IN BILD 4.1, NUR HAT HIER $H_5O_2^+$ EINEN
O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND VON 2.6A.

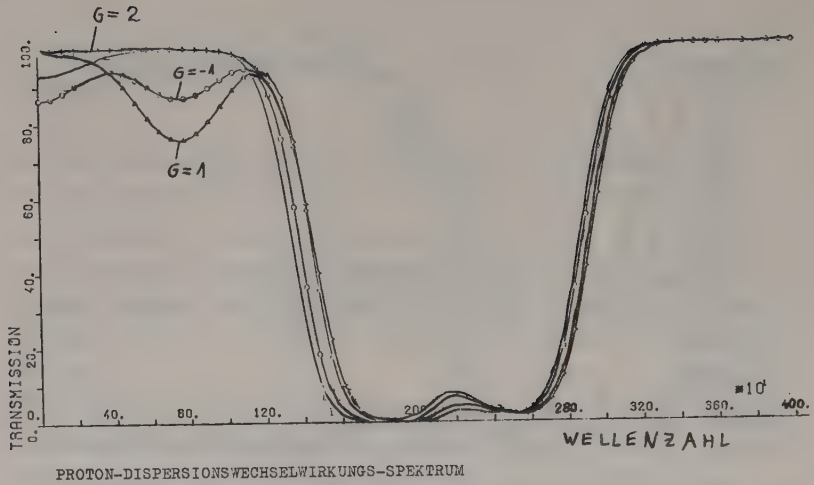


BILD 4.3: DAS GLEICHE WIE IN BILD 4.1, NUR HAT HIER H_5O_2^+ EINEN O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND VON 2.7 Å.

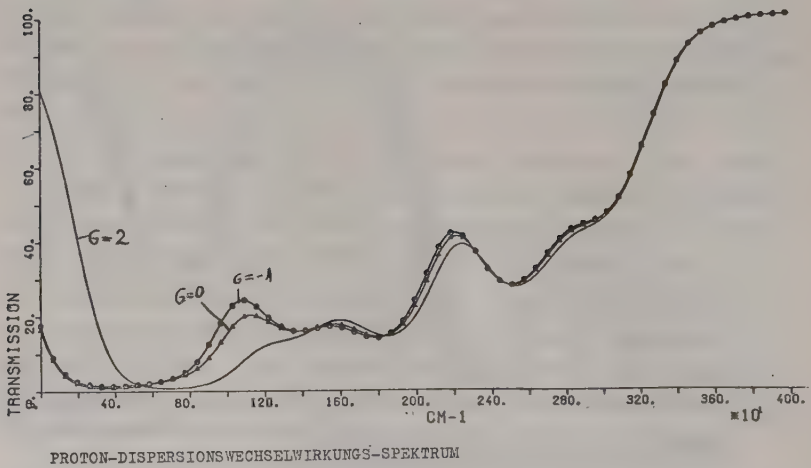


BILD 4.4: DAS GLEICHE WIE IN BILD 4.1, ABER FÜR DIE GEMITTELTEN O-O GLEICHGEWICHTSABSTÄNDE. MITTLERER O-O GLEICHGEW. ABST. = 2.6 Å.

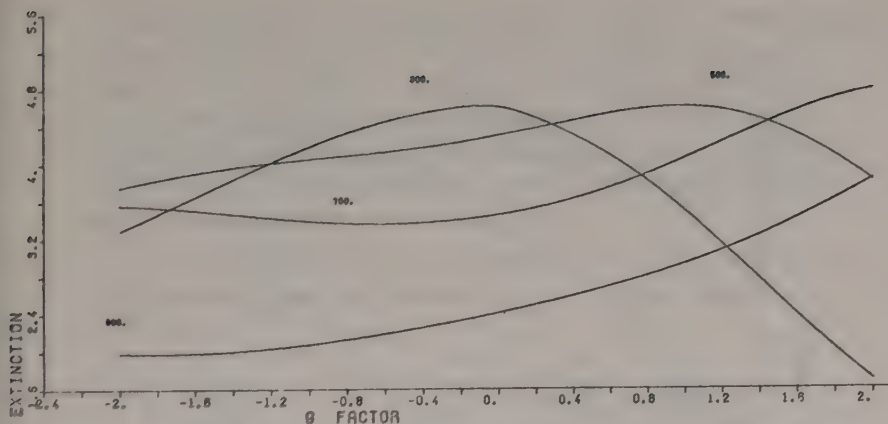


BILD 4.5: ABHÄNGIGKEIT DER EXTINKTION VON $H_2O_2^+$ VOM ORIENTIERUNGSFAKTOR G, BEI 10 NORMAL, 5μ UND $290^\circ K$. MITTLERER O-O GLEICHGEWICHTSABSTAND = 2.6A. DIE ZAHLEN AUF DEN KURVEN GEBEN AN FÜR WELCHE WELLENZAHL DIE EXTINKTION BERECHNET WURDE.

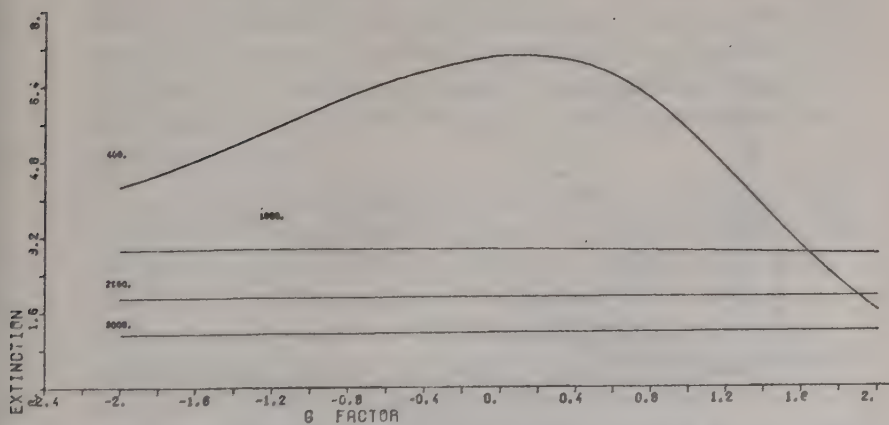


BILD 4.6: DAS GLEICHE WIE IN BILD 4.5, FÜR ANDERE WELLENZAHLEN UND 15 NORMAL.

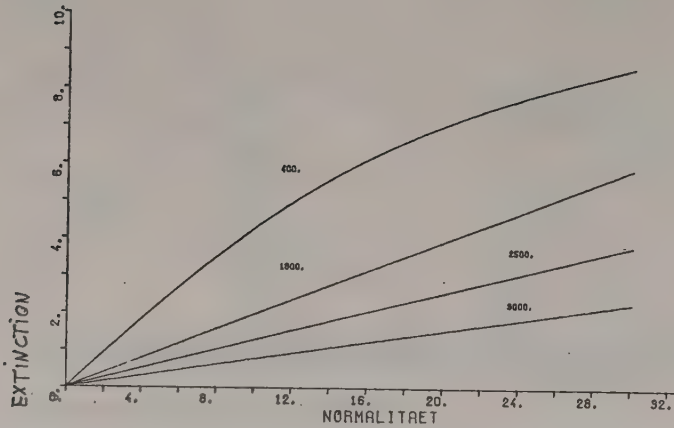


BILD 4.7: ABHÄNGIGKEIT DER EXTINKTION DES $H_5O_2^+$ VON DER KONZENTRATION BEI $5\mu, 290^\circ K$ UND ORIENTIERUNGSFAKTOR $G = -1$. DIE ZAHLEN AUF DEN KURVEN GEBEN AN, FÜR WELCHE WELLENZAHL DIE EXTINKTION BERECHNET WURDE.

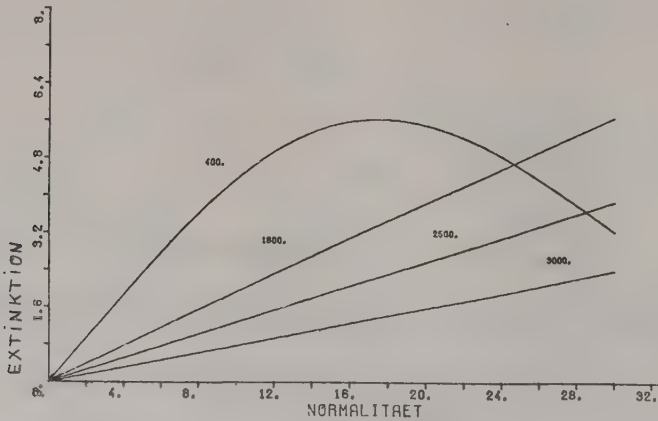


BILD 4.8: DAS GLEICHE WIE IN BILD 4.7 FÜR DEN ORIENTIERUNGSFAKTOR $G = 1$.

wirkung ergibt. Im Experiment wird ein solcher Sättigungseffekt auch beobachtet ^{2,20a}, er hat jedoch noch andere Ursachen¹⁴. Der Sättigungseffekt durch Protonen-Dispersionskräfte ist stark frequenzabhängig und betrifft im wesentlichen nur die kleinen Frequenzen. Seine Ursache liegt in der Abhängigkeit des Wechselwirkungsoperators von der Normalität der H^+ -Ionen.

Auch in der Tunnelapproximation⁷ erhalten wir diesen Sättigungseffekt. Die Intensität in der Tunnelapproximation lautet:

$$I = \frac{2p^2 \bar{v}_0}{\sqrt{1+B^2}} \quad \text{mit} \quad B \sim \frac{1}{\epsilon R^3} \sim \frac{N_{01}}{\epsilon} \quad (4.9)$$

Mit wachsender Konzentration nimmt die Intensität nach der Form

$$I \sim \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{c N_{01}}{\epsilon}\right)^2}} \quad (4.10)$$

ab (c : = Proportionalitätsfaktor). In B steht die DK im Nenner, mit deren Zunahme B verkleinert und die Intensität vergrößert wird. Da mit zunehmender Konzentration des $H_5O_2^+$ bzw. $H_3O_2^-$ wegen der großen Polarisierbarkeiten die DK zunimmt, wird der oben genannte Sättigungseffekt abgeschwächt.

Alle in diesem Kapitel diskutierten Rechnungen haben nur qualitativen Charakter. Die Protonen-Dispersionswechselwirkung quantitativ richtig zu berücksichtigen stößt auf folgende Schwierigkeiten: Die Wasserstoffbrücken in Lösung liegen wegen der Induktionswechselwirkung meist unsymmetrisch vor. Es ist aber sehr aufwendig, die Protonen-Dispersionswechselwirkung zweier unsymmetrischer H-Brücken zu berechnen, da man annehmen muß, daß der Grad der Unsymmetrie bei beiden Brücken verschieden ist. Ein anderes Problem ist die Protonen-Dispersionswechselwirkung

zwischen mehr als zwei H-Brücken. Eine Diagonalisierung der dabei entstehenden hochdimensionalen Matrizen ist rechnerisch kaum zu bewältigen. Schließlich treten korrelierte Protonenbewegungen zwischen dem Proton des H_5O_2^+ und den Protonen seiner Hydrathülle auf^{21,22}. Diese Korrelationen lassen sich mit ab initio-Methoden nur mit viel Aufwand berechnen.

5. KAPITEL: LEITFÄHIGKEIT UND ABSORPTION

Bei der Berechnung der Transmissionspektren haben wir als Wechselwirkung zwischen Wasserstoffbrücke und Lösungsmittel nur das Feld, das vom Lösungsmittel ausgeht, berücksichtigt. Die Wechselwirkung der Protonen in benachbarten H-Brücken wie z.B. die Protonen-Dispersionswechselwirkung konnte nur für symmetrische Doppelminima berechnet und daher nicht in das endgültige Transmissionspektrum eingebaut werden.

J.K. FANG, K. GODZIK und G.L. HOFACKER²² untersuchen die Proton-Proton-Wechselwirkung in Bezug auf die Leitfähigkeit von Eis und Wasser. Für die hohe Leitfähigkeit des H^+ spielt die Wechselwirkung zwischen den Protonen in benachbarten H-Brücken der Hydratstrukturen eine wesentliche Rolle. Es handelt sich bei diesen Wechselwirkungen um eine Art Protonen-Dispersionswechselwirkung zwischen unsymmetrischen Wasserstoffbrücken. Ebenso wie bei den Protonen-Dispersionseffekten erstreckt sich daher die Leitfähigkeitsabsorption besonders auf den niederen Frequenzbereich.

Die Berechnung von Absorptionsintensitäten des $H_5O_2^+$ oder $H_3O_2^-$ unter voller Berücksichtigung der das System umgebenden Hydrathülle ist nur schwer möglich; deshalb beschreiben wir in dieser Arbeit die Wechselwirkung mit der Hydrathülle makroskopisch und gehen von der hohen Leitfähigkeit des H^+ bzw. OH^- aus. Zur Abschätzung der durch die Leitfähigkeit verursachten Absorption nehmen wir die Überlegungen zu Hilfe, die zur Berechnung der optischen Konstanten von Metallen verwandt werden²³.

Die Maxwell'sche Gleichung, die die Stromdichte $\vec{j}$ und Verschiebungsstromdichte $\frac{\partial}{\partial t}\vec{D}$ mit dem Magnetfeld $\vec{H}$ verknüpft lautet:

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi \vec{j}}{c} \quad (5.1)$$

hierbei hängen $\vec{D} = \epsilon \vec{F}$ und $\vec{j} = \delta \vec{F}$ über die DK ϵ bzw. Leitfähigkeit δ mit der elektrischen Feldstärke $\vec{F}$ zusammen.

Für zeitlich periodische Vorgänge $e^{i\omega t}$ mit der Kreisfrequenz ω liefert die Ersetzung $\partial/\partial t$ durch $i\omega$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{i\omega}{c} (\epsilon_1 - i \frac{4\pi\delta}{\omega}) \vec{F} \quad (5.2)$$

ϵ_1 : = DK ohne den Leitfähigkeitsanteil.

Der Ausdruck in der Klammer in Gl. (5.2) ist die durch die Leitfähigkeit veränderte komplexe DK. Der Imaginärteil, der von der Leitfähigkeit herrührt, lautet:

$$\text{Im } \epsilon = -4\pi \text{Re } \delta(\omega) / \omega \quad (5.3)$$

In Gl. (5.3) muß die frequenzabhängige Leitfähigkeit eingesetzt werden. Diese erhält man, wenn man die Differentialgleichung für die gedämpfte erzwungene Schwingung

$$-m\ddot{x} - m\pi\dot{x} + eF_0 e^{i\omega t} = 0 \quad (5.4)$$

löst. Dabei ist x die Ortskoordinate, r die Dämpfungskonstante des leitenden Ions und F_0 die Feldamplitude des einfallenden Lichtes. Der Zusammenhang zwischen Beweglichkeit bzw. Leitfähigkeit und Dämpfungskonstante ist gegeben durch:

$$r = e/m\dot{b} \quad m: = \text{Masse des Ions, } b: = \text{Beweglichkeit} \quad (5.5)$$

$$r = e^2 \rho / m\delta \quad \rho: = \text{Ionenanzahl pro Volumeneinheit} \quad (5.6)$$

Gln. (5.5) und (5.6) erhält man, wenn man von den Definitionsgleichungen von r , b und δ ausgeht. Diese lauten $\vec{u} := b\vec{F}$ ($\vec{u}$: = mittlere Ionengeschwindigkeit), $e\vec{F} := m\dot{r}\vec{u}$ (im Fall einfach geladener Ionen) und $\vec{j} := \delta \vec{F}$.

Für die Ionenbewegung können wir $x = x_0 e^{i\omega t}$ schreiben, so daß $\dot{x} = i\omega x$ und damit

$$-m(i\omega + \nu)\dot{x} + eF = 0 \quad (5.7)$$

Der Ausdruck in der Klammer in Gl. (5.7) ist die frequenzabhängige Dämpfungskonstante. Wie bei der Elektronenleitfähigkeit in Metallen ist auch hier die Trägheit der Ionen die Ursache der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Aus der Beziehung (5.6) folgt weiter

$$m\delta(\omega) = \frac{e^2 \rho}{n + i\omega} \quad (5.8)$$

Ersetzen wir r in Gl. (5.8) durch die statische Leitfähigkeit δ_0 , erhalten wir für die komplexe frequenzabhängige Leitfähigkeit

$$\delta(\omega) = \frac{\delta_0}{1 + im\delta_0\omega/e^2\rho} \quad (5.9)$$

und für den Realteil

$$\text{Re } \delta(\omega) = \frac{\delta_0}{1 + (m\delta_0\omega/e^2\rho)^2} \quad (5.10)$$

Gl. (5.10) in Gl. (5.3) eingesetzt ergibt

$$\text{Im } \epsilon = - \frac{4\pi\delta_0/\omega}{1 + (m\delta_0\omega/e^2\rho)^2} \quad (5.11)$$

Aus der Maxwell'schen Beziehung für den komplexen Brechungsindex n (siehe dazu Kap. 7)

$$m = m_R - i \kappa_m = \sqrt{\operatorname{Re} \epsilon + i \operatorname{Im} \epsilon} \quad (5.12)$$

folgt:

$$\kappa_m = - \frac{\operatorname{Im} \epsilon}{2 m_R} \quad (5.13)$$

$$m_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\operatorname{Re} \epsilon^2 + \operatorname{Im} \epsilon^2} + \operatorname{Re} \epsilon} \quad (5.14)$$

Um den Brechungsindex für Wasser im IR-Bereich abzuschätzen, nehmen wir für ϵ den Wert 3.56^{23a} , den wir auch schon für die Berechnungen zur Protodispersions-Wechselwirkung benützt haben. Im ϵ haben wir aus der mittleren IR-Absorption mit Gl. (5.11) abgeschätzt, und es zeigte sich, daß $\operatorname{Im} \epsilon$ (≈ 0.1 bei 200 cm^{-1}) gegenüber $\operatorname{Re} \epsilon$ zu vernachlässigen ist.⁺) Diese Werte in Gl. (5.14) eingesetzt ergeben für n_R den ungefähren Wert 1.9.

Mit Hilfe dieses Wertes und Beziehung (5.13) können wir die Absorption berechnen.

Zwischen der Extinktion κ und dem Imaginärteil des Brechungsindex κ_n existiert die Relation (siehe Kap. 7)

$\kappa = 2 \omega \kappa_n d/c$. Mit Hilfe dieser Relation Gl.n. (5.11) und (5.13) erhalten wir eine Formel, die wir direkt zur Berechnung des Transmissionsspektrums verwenden können.

⁺) $\operatorname{Im} \epsilon$ fällt mit zunehmender Frequenz ab.

$$\alpha = \frac{4\pi d_0 d}{m_e c \left(1 + (m d_0 \omega / \ell^2 \rho)^2\right)^2} \quad (5.15)$$

Durch Einsetzen der statischen Leitfähigkeiten²⁴ und Massen verschiedener einwertiger Ionen mit der größten Leitfähigkeit in Gl. (5.15) zeigt sich, daß nur die H^+ und OH^- -Ionen einen merkbaren Beitrag zur Leitfähigkeitsabsorption liefern. Bild 5.1 vergleicht die Leitfähigkeitsabsorption von H^+ und OH^- . Auffallend ist, daß H^+ noch hin bis zu großen Frequenzen absorbiert. OH^- absorbiert im eigentlichen IR-Bereich nicht mehr. Die Leitfähigkeitsabsorption ist auch eine der Ursachen, warum sich bei kleinen Frequenzen die Absorption von H^+ und OH^- so stark unterscheidet (siehe Bild A12 und A13).

Die Leitfähigkeitsabsorption der H^+ -Ionen ist nicht nur in Wasser, sondern auch in niederen Alkoholen groß gegenüber der anderer Ionen, da es auch dort starke Proton-Proton-Korrelationen gibt und die Leitfähigkeit besonders groß ist.

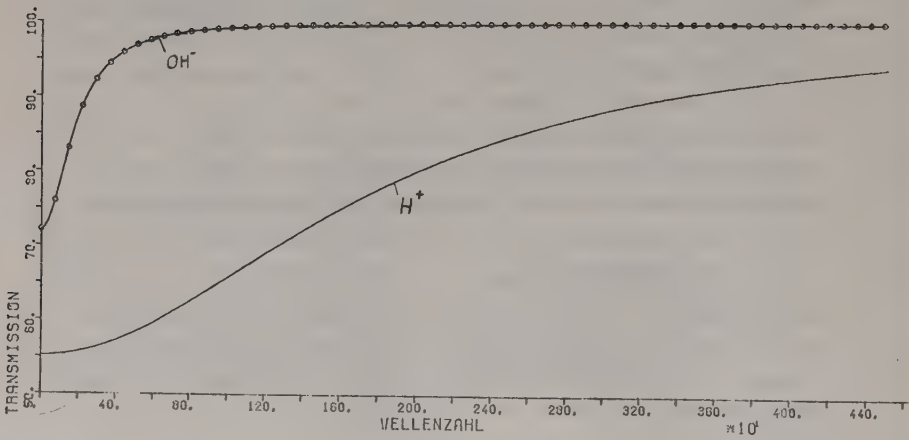


BILD 5.1: TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON H^+ (H_5O_2^+) UND OH^- (H_3O_2^-)
FÜR DIE LEITFÄHIGKEITSABSORPTION BEI 10 NORMAL, 10μ UND 290°K .

6. KAPITEL: FERMIRESONANZ

Eine Fehlerquelle bei der Berechnung der Extinktion bildet das Übersehen der Feldstärkebereiche an Fermiresonanzstellen. Diese Feldstärkebereiche müssen gesondert gerechnet werden und können daher nicht von vornherein in das Programm zur Berechnung der Spektren mit einbezogen werden. Es war daher leider nicht möglich, ein Programm zu erstellen, in dem man die Polynomkoeffizienten der Potentialfläche und der Dipolmomentfläche eingibt und daß dann bereits das vollständige Transmissionsspektrum liefert.

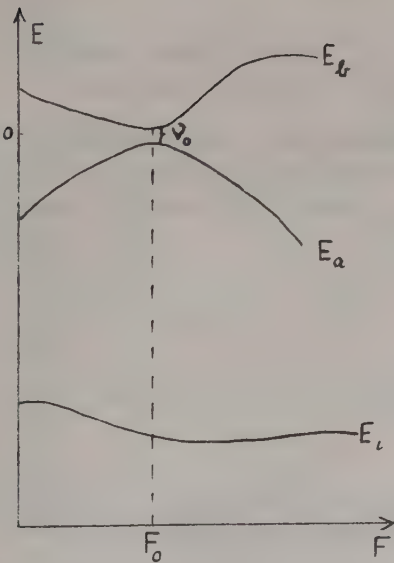


Bild 6.1

Die Fermiresonanz bewirkt, daß sich die Übergangsmomente zweier Energieniveaus, die sich einander nähern, gegenseitig beeinflussen. Wie stark diese Beeinflussung ist, soll folgende Rechnung zeigen. Bild 6.1 zeigt die Energieniveaus E_a und E_b , bei denen Fermiresonanz auftreten soll. E_a und E_b sollen sich bei der Feldstärke $F = F_0$ bis zu γ_0 nähern. Wir bezeichnen mit $|1\rangle$ und $|2\rangle$ die Wellenfunktionen der Energieniveaus E_a und E_b an der Stelle der Fermiresonanz ($F = F_0$).

Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß $\langle 1|\hat{A}|1\rangle = \langle 2|\hat{A}|2\rangle = 0$ ist. Beim $H_5O_2^+$ und $H_3O_2^-$ sind $\langle 1|\hat{A}|1\rangle$ und $\langle 2|\hat{A}|2\rangle$ oft vernachlässigbar klein. Wir bezeichnen den

Hamiltonoperator im Resonanzbereich als den ungestörten (mit $-\hat{H}(F-F_0)$ als Störpotential), so daß wir, da beide Niveaus sich sehr nahe kommen, während andere weit von diesen beiden entfernt sind, Störungsrechnung für fast entartete Zustände durchführen können. Wie in der Tunnelapproximation können wir die zu den Energieniveaus E_a und E_b gehörenden Wellenfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ nach den ungestörten Wellenfunktionen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ entwickeln

$$|a\rangle = c_{11} |1\rangle + c_{21} |2\rangle \quad (6.1a)$$

$$|b\rangle = c_{12} |1\rangle + c_{22} |2\rangle \quad (6.1b)$$

Die Koeffizienten c_{11} , c_{12} , c_{21} und c_{22} sehen, wenn wir $Z = 2\langle 1|\hat{H}|2\rangle(F-F_0)/\hbar\sqrt{V_0}$ setzen²⁴, folgendermaßen aus.

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + (1 + Z^2)^{-1/2}} \quad (6.2a)$$

$$c_{12} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - (1 + Z^2)^{-1/2}} \quad (6.2b)$$

$$c_{21} = -c_{12} \quad (6.2c)$$

$$c_{22} = c_{11} \quad (6.2d)$$

Befinden wir uns weit von F_0 entfernt, so ist, da $\sqrt{V_0}$ nur einige Wellenzahlen beträgt, $Z \gg 1$ und somit

$$c_{11} = -c_{12} = c_{21} = c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (6.3)$$

Den Ausdruck für das Übergangsmoment vom Niveau $|i\rangle$ (siehe Bild 6.1) nach $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ erhält man, wenn man $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ nach Gl. (6.1) mit $\langle i|\hat{H}$ multipliziert.

Setzen wir für c_{11} , c_{12} , c_{21} und c_{22} die speziellen Werte nach Gl. (6.3) ein, folgt:

$$\langle i | \hat{A} | a \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (\langle i | \hat{A} | 1 \rangle + \langle i | \hat{A} | 2 \rangle) \quad (6.4a)$$

$$\langle i | \hat{A} | b \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (-\langle i | \hat{A} | 1 \rangle + \langle i | \hat{A} | 2 \rangle) \quad (6.4b)$$

Lösen wir das Gleichungssystem (6.4) nach $\langle i | \hat{A} | 1 \rangle$ und $\langle i | \hat{A} | 2 \rangle$ auf, so ist

$$\langle i | \hat{A} | 1 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (\langle i | \hat{A} | a \rangle - \langle i | \hat{A} | b \rangle) \quad (6.5a)$$

$$\langle i | \hat{A} | 2 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (\langle i | \hat{A} | a \rangle + \langle i | \hat{A} | b \rangle) \quad (6.5b)$$

An der Stelle der Fermiresonanz, also bei $F=F_0$ ist $Z=0$ und $c_{11}=c_{22}=1$, $c_{12}=c_{21}=0$. Die Übergangsmomente von $|i\rangle$ nach $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ nehmen an der Resonanzstelle die Gestalt

$$\langle i | \hat{A} | a \rangle_{F_0} = \langle i | \hat{A} | 1 \rangle \quad (6.6a)$$

$$\langle i | \hat{A} | b \rangle_{F_0} = \langle i | \hat{A} | 2 \rangle \quad (6.6b)$$

an.

Aus Gln. (6.6) folgt mit Gln. (6.5):

$$\langle i | \hat{A} | a \rangle_{F_0} = \sqrt{\frac{1}{2}} (\langle i | \hat{A} | a \rangle - \langle i | \hat{A} | b \rangle) \quad (6.7a)$$

$$\langle i | \hat{A} | b \rangle_{F_0} = \sqrt{\frac{1}{2}} (\langle i | \hat{A} | a \rangle + \langle i | \hat{A} | b \rangle) \quad (6.7b)$$

An der Fermiresonanzstelle vermischen sich die Zustände. Dies soll folgendes Beispiel zeigen. Ist $\langle 1 | \hat{A} | a \rangle = 1$ und $\langle 1 | \hat{A} | b \rangle = 0$, so ist an der Stelle der Fermiresonanz $\langle 1 | \hat{A} | a \rangle_{F_0} = \sqrt{1/2}$ und $\langle 1 | \hat{A} | b \rangle_{F_0} = \sqrt{1/2}$. Diese starke Änderung macht sich selbstverständlich auch bei den Intensitäten bemerkbar, zumal in diese die Übergangsmomente quadratisch eingehen.

Das Verhalten der Energieniveaus in der Nähe der Resonanzstelle liefert ebenfalls die Tunnelapproximation⁵.

$$E_a = -\frac{\hbar^2 v_0}{2} \sqrt{1 + z^2} \quad (6.8a)$$

$$E_b = \frac{\hbar^2 v_0}{2} \sqrt{1 + z^2} \quad (6.8b)$$

Tragen wir E_a und E_b über F auf, sehen wir, daß die Niveaus $|a\rangle$ und $|b\rangle$ von der Fermiresonanzstelle aus einander abstoßen.

Für stärkere Felder tritt oft der Fall auf, daß die Diagonalelemente $\langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle$ und $\langle 2 | \hat{A} | 2 \rangle$, die die Fermiresonanzstärke beeinflussen, nicht verschwinden. Die Folge davon sind Änderungen der Übergangsmomente und Energieniveaus an der Resonanzstelle gegenüber dem Fall $\langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{A} | 2 \rangle = 0$.

Die bis jetzt durchgeführten Rechnungen bleiben aber im wesentlichen erhalten. Die zu diagonalisierende 2×2 Matrix (siehe Anhang A6a) hat aber noch zusätzlich die Terme $-\langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle (F - F_0)$ und $-\langle 2 | \hat{A} | 2 \rangle (F - F_0)$ in der Hauptdiagonalen. Dadurch verändern sich die Energieniveaus E_a und E_b zu:

$$E_{a,b} = -\frac{(\mu_{11} + \mu_{22})(F - F_0)}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left\{ (\mu_{11} - \mu_{22})(F - F_0) + \hbar^2 v_0 \right\}^2 + 4 \mu_{12}^2 (F - F_0)^2} \quad (6.9)$$

wobei wir zur Abkürzung $\mu_{11} = \langle 1 | \hat{\mu} | 1 \rangle$, $\mu_{22} = \langle 2 | \hat{\mu} | 2 \rangle$ und $\mu_{12} = \langle 1 | \hat{\mu} | 2 \rangle$ benutzen. Für E_a gilt das obere, für E_b das untere Vorzeichen.

Aus Gl. (6.9) sieht man, daß die Niveaus E_a und E_b sich nicht überschneiden können obwohl μ_{11} und μ_{22} nicht verschwinden. Die Größe $\mu_{12}/(\mu_{11}-\mu_{22})$ ist ein Maß für die Stärke der Fermiresonanz. Ist $\mu_{12}=0$, so gibt es keine Fermiresonanz; die Niveaus E_a und E_b verlaufen zueinander parallel (falls $\mu_{11}=\mu_{22}$ ist), ohne sich zu beeinflussen. Setzen wir in Gl. (6.9) $\mu_{12}=0$, so ergibt sich

$$E_a = -\mu_{11}(F-F_0) - \hbar\nu_0/2 \quad (6.10a)$$

$$E_b = -\mu_{22}(F-F_0) + \hbar\nu_0/2 \quad (6.10b)$$

Die Feldabhängigkeit von E_a und E_b nach Gln. (6.10) ist so, als ob für das eine Niveau das andere nicht existiere.

Die Koeffizienten c_{11} , c_{12} , c_{21} , c_{22} sind bei nicht verschwindenden μ_{11} und μ_{22} die gleichen wie nach Gln. (6.2), nur hat jetzt Z die Bedeutung

$$Z = \frac{2\mu_{12}(F-F_0)}{\hbar\nu_0 + (\mu_{11}-\mu_{22})(F-F_0)} \quad (6.11)$$

Analog zu den früheren Rechnungen lassen sich auch für den allgemeineren Fall die Übergangsmomente an den Resonanzstellen bestimmen. Es ist dann

$$\begin{aligned} \langle 1 | \hat{\mu} | a \rangle_{F_0} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{1 + (1+\beta^2)^{-1/2}} \langle 1 | \hat{\mu} | a \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{1 - (1+\beta^2)^{-1/2}} \langle 1 | \hat{\mu} | b \rangle \right\} \end{aligned} \quad (6.12a)$$

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{\mu} | b \rangle_{F_0} = & \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{1 - (1 + \beta^2)^{-1/2}} \langle i | \hat{\mu} | a \rangle + \right. \\ & \left. + \sqrt{1 + (1 + \beta^2)^{-1/2}} \langle i | \hat{\mu} | b \rangle \right\} \end{aligned} \quad (6.12b)$$

Hierbei ist $\beta = \frac{2\mu_{12}}{(\mu_{11} - \mu_{22})}$.

Bei starker Fermiresonanz, d.h. $\beta^2 \gg 1$ gehen die Gln. (6.12) in die Gln. (6.7) über.

Betrachten wir nun den Fall $\mu_{12} \ll |\mu_{11} - \mu_{22}|$, d.h. $\beta^2 \ll 1$. In der Klammer $(1 + \beta^2)$ überwiegt nun die 1 und die Gln. (6.12) gehen in

$$\langle i | \hat{\mu} | a \rangle_{F_0} = \langle i | \hat{\mu} | a \rangle \quad (6.13a)$$

$$\langle i | \hat{\mu} | b \rangle_{F_0} = \langle i | \hat{\mu} | b \rangle \quad (6.13b)$$

über. Die Gln. (6.13) bedeuten: Ist $\mu_{12} \ll |\mu_{11} - \mu_{22}|$, gibt es keine Fermiresonanz. Aus den Gln. (6.12) entnehmen wir weiter, daß der Term $|\mu_{11} - \mu_{22}|$ für die Schwächung der Resonanzstärke verantwortlich ist.

Wie beim $H_5O_2^+$ gibt es auch beim $H_3O_2^-$ Fermiresonanzbereiche für alle betrachteten O-O-Abstände. Es zeigte sich bei den Berechnungen im Feldbereich der Resonanzen, daß die Gln. (6.12) gute Näherungsformeln sind. Am deutlichsten ist dies an der gegenseitigen Beeinflussung der Niveaus 02 und 10 für den O-O-Abstand 2.4 Å zu sehen. Bei einer Feldstärke von 3×10^6 V/cm ist der Übergang 00-02 schwach (er ist für $F=0$ verboten), und der Tunnelübergang 00-10 stark. Bei der Feldstärke 6×10^6 V/cm haben beide Übergänge dagegen die gleiche Intensität. Der Übergang 00-02 ist auf Kosten des Übergangs 00-10 gewachsen. Für das Feld 3×10^7 V/cm liegt der Übergang 00-02 wieder unter 1 % des Übergangs 00-10.

Bei starker Fermiresonanz ($\beta^2 \gg 1$) und ∇_0 genügend klein, haben wir die Gln. (6.12) verwendet, die den Resonanzbereich mit großer Genauigkeit wiedergeben.

Für mittelstarke Fermiresonanz, wenn β^2 nicht sehr viel größer ist als 1, dienen die Gln. (6.9) zur ungefähren Auffindung der Resonanzstelle. Wir sind dabei folgendermaßen vorgegangen: Um die durch die Gln. (6.9) gewonnene Feldstärke im Resonanzbereich werden 3 schwach von diesem Feld abweichende Feldstärken gewählt. Für diese 4 Felder werden die Energieniveaus E_a und E_b nach Gl. (2.4) mit dem zusätzlichen Term $-\hat{U}(x,y)F$ berechnet, und die Kurven für E_a und E_b in Abhängigkeit von der Feldstärke aufgezeichnet. Der Punkt, an dem sich beide Kurven am nächsten sind, ist die Resonanzfeldstärke.

Gl. (2.4) liefert uns aber nicht die Werte für μ_{11} , μ_{22} und μ_{12} , die wir zur Berechnung der Fermiresonanzübergänge nach Gln. (6.12) brauchen sondern die Werte für $\langle a | \hat{U} | a \rangle$, $\langle b | \hat{U} | b \rangle$ und $\langle a | \hat{U} | b \rangle$. Mit Hilfe der Koeffizienten c_{11} , c_{12} , c_{21} und c_{22} können wir μ_{11} , μ_{22} und μ_{12} aus $\langle a | \hat{U} | a \rangle$, $\langle b | \hat{U} | b \rangle$ und $\langle a | \hat{U} | b \rangle$ bestimmen, und zwar gilt für den Fall starker Fermiresonanz

$$\mu_{11} = \frac{1}{2} \left(\langle a | \hat{U} | a \rangle + \langle b | \hat{U} | b \rangle - 2 \langle a | \hat{U} | b \rangle \right) \quad (6.14a)$$

$$\mu_{22} = \frac{1}{2} \left(\langle a | \hat{U} | a \rangle + \langle b | \hat{U} | b \rangle + 2 \langle a | \hat{U} | b \rangle \right) \quad (6.14b)$$

$$\mu_{12} = \frac{1}{2} \left(\langle a | \hat{U} | a \rangle - \langle b | \hat{U} | b \rangle \right) \quad (6.14c)$$

(siehe Anhang A6b).

Aus den Übergangsfrequenzen von E_a nach E_b für verschiedene Felder lassen sich bei nun bekannten μ_{11} , μ_{22} und μ_{12} Fermiresonanzfrequenz ∇_0 und -feld F_0 aus Gl. (6.9) bestimmen.

Fälle mit schwacher Fermiresonanz werden durch die Polynomanpassung berücksichtigt, da dann die Resonanzstelle über einen großen Feldstärkebereich verschmiert ist und mindestens zwei Anpassungspunkte überstreicht.

Der Anteil, den die Fermiresonanz am Gesamtspektrum ausmacht, ist nicht genau bestimmbar, da die willkürlich gewählten Polynomanpassungspunkte des elektrischen Feldes (an das die Energieniveaus und Übergangsmomente angepaßt werden) oftmals in den Resonanzbereich hineinfallen.

Trotz dieser Schwierigkeit haben wir den Anteil, den die Fermiresonanz ausmacht, größenordnungsmäßig berechnet, indem wir die bekannten Resonanzfeldstärkebereiche aus der Anpassung ausgeklammert haben. Um den Fehler weiter zu reduzieren, haben wir die Extinktion mit und ohne Fermiresonanz über den Frequenzbereich von 0 bis 4000 cm^{-1} gemittelt.

Wir erhielten: Die gesonderte Berechnung an Fermiresonanzstellen macht 2 % an der gesamten Extinktion des H_3O_2^- aus. Für das H_5O_2^+ fehlten für eine derartige Rechnung genügend Feldstärkepunkte, an denen die Energieniveaus und Übergangsmomente berechnet wurden.

7. KAPITEL: POLARISIERBARKEIT UND ABSORPTION

In den vorigen Kapiteln haben wir den Einfluß, den Induktionswechselwirkung, Protodispersionswechselwirkung, Leitfähigkeit und Fermiresonanz auf das Absorptionsspektrum von H-Brücken haben, untersucht. Dazu kommen noch zwei weitere Faktoren hinzu, die mit der Polarisierbarkeit verknüpft sind: 1. Die Verstärkung der Absorption durch das Lösungsmittel und 2. die Umorientierungsabsorption der permanenten oder durch das innere Feld des Lösungsmittels induzierten Dipolmomente.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie stark das Lösungsmittel die Absorption einer H-Brücke und seiner Hydrathülle verstärkt (außerhalb der Hydrathülle wird das Lösungsmittel als Kontinuum angenommen) und wie die Extinktion mit der Polarisierbarkeit zusammenhängt, was uns wieder zu Gl. (1.20) führt. Es wird auch untersucht, wie es zu der Umorientierungsabsorption im IR-Bereich kommt, und dieser Beitrag wird am Beispiel des Wassers abgeschätzt.

Der Zusammenhang zwischen Extinktion und Polarisierbarkeit läßt sich rein klassisch herleiten. Dies soll der nun skizzierte Rechengang verdeutlichen.

Löst man die Wellengleichung, die aus den Maxwell'schen Gleichungen

$$\text{rot } \vec{F} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (7.1)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi \vec{j}}{c} \quad (7.2)$$

durch Einsetzen ineinander entsteht, so erhält man die Maxwell'sche Relation für den komplexen Brechungsindex n

$$n = n_R - i \kappa_n = \sqrt{\epsilon} \quad (7.3)$$

n_R ist der Realteil von n , also der eigentliche Brechungsindex, und κ_n der Imaginärteil, der ein Maß für

die Absorption pro Wellenlänge ist. Gl. (7.3) ist zu den beiden reellen Gleichungen

$$m_R^2 - \alpha_m^2 = \operatorname{Re} \epsilon \quad (7.4a)$$

$$\alpha_m = - \frac{\operatorname{Im} \epsilon}{2 m_R} \quad (7.4b)$$

äquivalent. Im Fall nicht zu starker Absorption $\alpha_n \ll 1$ gilt die bekannte Relation

$$m_R = \sqrt{\operatorname{Re} \epsilon} \quad (7.5)$$

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen der komplexen Polarisierbarkeit α und dem komplexen Brechungsindex bzw. der komplexen DK herstellen.

Ist $\alpha_n \ll 1$, ist wegen Gl. (7.4b) auch $-\operatorname{Im} \epsilon \ll 1$. Die Clausius-Mossotti-Gleichung

$$\frac{4\pi\rho\alpha}{3} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (7.6)$$

ergibt dann, wenn man sie nach linearen Termen von $-\operatorname{Im} \epsilon$ entwickelt,

$$\rho \operatorname{Im} \alpha = \frac{9 \operatorname{Im} \epsilon}{4\pi (\operatorname{Re} \epsilon + 2)^2} \quad (7.7)$$

Für $\operatorname{Re} \epsilon = 1$ ergeben Gln. (7.4b) und (7.7) die bekannte Relation für α_n :

$$\alpha_m = -2\pi\rho \operatorname{Im} \alpha \quad (7.8)$$

Um die Extinktion α aus α_n zu erhalten, müssen wir folgendes überlegen:

Aus Gln. (7.1) und (7.2) bekommen wir für das elektrische Feld einer ebenen Welle in x Richtung:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t - i\omega x_m/c) \quad (7.9)$$

Der Betrag des Poyntingvektors über die Zeit gemittelt ist dann:

$$|\vec{S}| = 2\pi c \vec{E}_0^2 \exp(-2\omega x_m/c) \quad (7.10)$$

Die Extinktion α war definiert (siehe Kap. 1) als der natürliche Logarithmus des Quotienten aus einfallender und durchgehender Strahlung nach Durchlaufen der Absorberschichtdicke $x = d$. Aus Gl. (7.10) entnehmen wir daher:

$$\alpha = 2\omega d x_m/c = -(4\pi\rho\omega d \operatorname{Im}\alpha)/c \quad (7.11)$$

Für $\operatorname{Im}\alpha$ muß, wenn quantenmechanisch gerechnet wird, die thermische Mittelung über alle Zustände genommen werden:

$$\operatorname{Im}\alpha = \sum_m \operatorname{Im}\alpha_m \cdot \frac{\exp(-\frac{E_m}{kT})}{Z} \quad (7.12)$$

Dabei ist α_n die Polarisierbarkeit des n -ten Zustandes mit der Energie E_n und Z die Zustandssumme.

Bei unseren Transmissionsberechnungen berücksichtigen wir das Lösungsmittel dadurch, daß wir die mittlere Feldstärke, die von ihm ausgeht, in Gl. (2.4) einsetzen; aber wir berücksichtigen nicht das Mitschwingen des Solventen.

Wir wollen uns nun den ungefähren Einfluß des Absorbers auf das Lösungsmittel überlegen für den Fall, daß wir dessen Anregungszustand nicht kennen.

Ist $\operatorname{Re} \varepsilon \neq 1$, erhalten wir statt Gl. (7.8)

$$\alpha_m = -2\pi \rho \operatorname{Im} \alpha \frac{(m_R^2 + 2)^2}{9m_R} \quad (7.13)$$

Wir haben zur Herleitung von Gl. (7.13) die Clausius-Mossotti-Beziehung verwendet, da diese für nicht zu große Polarisierbarkeiten, wie es bei hohen Frequenzen der Fall ist, gute Ergebnisse liefert. Im optischen Bereich wird, wenn man für die DK den Brechungsindex setzt, Gl. (7.6) als Lorentz-Lorenz-Gleichung bezeichnet.

Aus den Gln. (7.13), (7.11) und (7.5) folgt dann (siehe dazu Ref. 15, 26 und 27)

$$\alpha = - \frac{4\pi \operatorname{Im} \alpha \rho \omega d}{c} \cdot \frac{(m_R^2 + 2)^2}{9m_R} \quad (7.14)$$

Gl. (7.14) besagt: Je größer der Brechungsindex, desto größer ist die Absorption. Nehmen wir den experimentellen Wert für n_R für Wasser, der von 2700 bis 1500 cm^{-1} ca. 1.35 ist²⁸, so ist $(n_R^2 + 2)^2 / 9n_R = 1.2$. In diesem IR-Bereich verstärkt das Wasser die Extinktion um den Faktor 1.2. Dies ist bei unseren Spektren zu berücksichtigen, da wir die Lösungsmittel-Absorption nicht mit einbezogen haben, weil diese sich wegen der Frequenzabhängigkeit von n_R von Wellenzahlenbereich zu Wellenzahlenbereich ändert.

Äthanol und Methanol verstärken die Absorption wie Wasser um den Faktor 1.2, konzentrierte Schwefelsäure um den Faktor 1.3.

Oft ist mit einer großen statischen Polarisierbarkeit eine große Absorption verbunden. Dies muß aber nicht immer der Fall sein, besonders dann nicht, wenn die kleinste Übergangsfrequenz sehr klein ist. Die Übergangsfrequenzen gehen in die statische Polarisierbarkeit anders ein als in die Extinktion. Wie sie eingehen und den Unterschied zwischen statischer und frequenzabhängiger Polarisierbarkeit zeigen soll die nun folgende Rechnung.

Zur Berechnung der Polarisierbarkeit des n-ten Zustandes verwenden wir zeitabhängige Störungsrechnung 1. Ordnung.

Ist $-\hat{\mu}\vec{F}_0 \cos \omega t$ das Störpotential, das durch das einfallende Licht mit dem Feld $\vec{F}_0 \cos \omega t$ verursacht wird, dann lautet der Hamiltonoperator

$$H = H^0 - \hat{\mu}\vec{F}_0 \cos \omega t, \quad H^0 = \text{ungestörter Hamiltonoperator.}$$

Die n-te Eigenfunktion des gestörten Systems ist dann

$$\begin{aligned} |m(t)\rangle = |m^0\rangle e^{-i\omega_m t} &+ \frac{1}{\hbar} \exp\{-i(\omega_m - \omega)t\} \sum_j \frac{\vec{\mu}_{mj} \vec{F}_0 |j^0\rangle}{\omega_{jm} + \omega} + \\ &+ \frac{1}{\hbar} \exp\{-i(\omega_m + \omega)t\} \sum_j \frac{\vec{\mu}_{mj} \vec{F}_0 |j^0\rangle}{\omega_{jm} - \omega} + \dots \end{aligned} \quad (7.15)$$

Hierbei sind $\omega_n = E_n/\hbar$, $\omega_{jn} = (E_j - E_n)/\hbar$, $\vec{\mu}_{nj} = \langle n^0 | \hat{\mu} | j^0 \rangle$ und $|j^0\rangle$ die ungestörten Eigenfunktionen. Das Dipolmoment des n-ten Zustandes $\vec{p}_{nn}$ ist bei Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung:

$$\vec{p}_{nn} = \vec{\mu}_{nn} + \langle n^0 | \hat{\mu} | m^1 \rangle + \langle m^1 | \hat{\mu} | n^0 \rangle \quad (7.16)$$

Mit Gl. (7.15) folgt:

$$\vec{p}_{nn} = \vec{\mu}_{nn} + 2 \cos \omega t \sum_j \frac{(\vec{\mu}_{mj} \vec{F}_0) \vec{\mu}_{mj} \omega_{jm}}{\hbar (\omega_{jm}^2 - \omega^2)} \quad (7.17)$$

Die Polarisierbarkeit des n-ten Niveaus $\vec{\alpha}_n$ ist definiert durch

$$\vec{p}_{nn} = \vec{\mu}_{nn} + \vec{\alpha}_n \vec{F} \quad (7.18)$$

Durch Vergleichen von Gl. (7.17) mit (7.18) erhält man für $\vec{\alpha}_n$:

$$\vec{\alpha}_m = \sum_j \frac{(\vec{\mu}_{nj} \circ \vec{\mu}_{nj}) 2 \omega_{jm}}{\hbar (\omega_{jm}^2 - \omega^2)} \quad (7.19)$$

Hierbei bedeutet $\vec{\mu}_{nj} \circ \vec{\mu}_{nj}$ das tensorielle Produkt der Vektoren $\vec{\mu}_{nj}$ (es entspricht in Indexschreibweise $(\mu_{nj})_k (\mu_{nj})_l$). Im Fall der Isotropie kann über alle Richtungen gemittelt werden, und es gilt:

$$\vec{\alpha}_n = \mathbb{F} \alpha_n, \quad \mathbb{F} = \text{dreidimensionale Einheitsmatrix,}$$

und

$$\alpha_m = \sum_j \frac{2 \mu_{jm}^2 \omega_{jm}}{3 \hbar (\omega_{jm}^2 - \omega^2)} \quad (7.20)$$

Gl. (7.20) ist somit die Polarisierbarkeit für isotrope Systeme (z.B. H_2O^+ und H_2O^- in wässriger Lösung) und ideal scharfe Übergänge.

Bei Übergängen mit von Null verschiedener Breite müssen wir noch ein Dämpfungsglied hinzunehmen. Da $1/(\omega_{jn}^2 - \omega^2)$ in Gl. (7.20) dem ungedämpften harmonischen Oszillator entspricht, gilt für den gedämpften Fall

$$\alpha_m = \sum_j \frac{2 \mu_{jm}^2 \omega_{jm}}{3 \hbar (\omega_{jm}^2 - \omega^2 + i \Gamma_{jm} \omega)} = \sum_j \frac{\pi \omega_{jm} \mu_{jm}^2 (f - ig)}{3 \hbar \omega} \quad (7.21)$$

wobei Γ_{jn} als Dämpfungskonstante des harmonischen Oszillators zu interpretieren ist. $f(\omega, \omega_{jn})$ und $g(\omega, \omega_{jn})$ sind dabei die Linienprofile des Real- und Imaginärteils von α_n , gegeben durch

$$f(\omega, \omega_{jm}) = \frac{2\omega(\omega_{jm}^2 - \omega^2)}{\pi \left\{ (\omega_{jm}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{jm}^2 \right\}} \quad (7.22a)$$

$$g(\omega, \omega_{jm}) = \frac{2\omega^2 \Gamma_{jm}}{\pi \left\{ (\omega_{jm}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{jm}^2 \right\}} \quad (7.22b)$$

$g(\omega, \omega_{jn})$ ist in der Nähe von ω_{jn} mit dem Lorentzprofil identisch. Setzen wir für $g(\omega, \omega_{jn})$ ein beliebiges Liniennprofil (z.B. Gaußprofil) in Gl. (7.21) ein, so lautet der Ausdruck für die Extinktion, wenn wir $\text{Im}\alpha_n$ in Gl. (7.11) einsetzen und gemäß Gl. (7.12) thermisch mitteln:

$$\alpha = \sum_{j,m} \frac{\mu_{jm}^2 \omega_{jm} 4\pi^2 \rho d g(\omega, \omega_{jm}) \exp(-\frac{E_m}{kT})}{3 c \hbar Z} \quad (7.23)$$

n_R wurde dabei gleich 1 genommen. Gl. (7.23) ist mit Gl. (1.20) identisch. Nur gilt bei Gl. (7.23) nicht die Einschränkung $j > n$, da die Extinktion, die mit dem Imaginärteil der Polarisierbarkeit verknüpft ist, nicht die gleiche ist, wie sie der Spektrograph mißt. Sie berücksichtigt noch das Auftreten der induzierten Emission. Bei den üblichen Spektrographen wird aber der Strahlenanteil, der von der induzierten Emission herrührt, nicht gemessen, da dieser über den gesamten Raumwinkel verteilt ist und der Empfänger nur einen sehr kleinen Bruchteil eines Raumwinkels überstreicht. Der Spektrograph mißt also nur den Anteil des einfallenden parallelen Lichtes, das das Medium durchläßt. Daher gilt auch in der Spektroskopie Gl. (1.20) mit der Bedingung $j > n$. Daß diese Be-

dingung für die resultierende Extinktion wegfällt, hat folgenden Grund: Die einfallende Strahlung verursacht die Moleküle, die sich in einem angeregten Zustand befinden, in einen energetisch tieferen Zustand zu gehen (induzierte Emission). Die Übergangsfrequenz hat dann die gleiche Frequenz wie das einfallende Licht. Wenn wir also die resultierende Extinktion der induzierten Übergänge bestimmen wollen, müssen wir von Gl. (1.20) die induzierte Emission abziehen.

$$\alpha = \sum_{j>m} \mu_{jm}^2 \omega_{jm} \frac{4\pi^2 \rho d g(\omega, \omega_{jm})}{3 c \hbar Z} \left\{ e^{-\frac{E_m}{kT}} - e^{-\frac{E_j}{kT}} \right\} \quad (7.23a)$$

Gl. (7.23a) entspricht Gl. (7.23).

Die Polarisierbarkeit hängt quadratisch von den Übergangsmomenten ab (Gl. (7.21)). D.h. hohe Übergangsmomente verursachen große Polarisierbarkeit und damit auch große Absorption.

Die extrem große statische Polarisierbarkeit bei symmetrischen Wasserstoffbrücken mit hohem Potentialwall beruht allerdings hauptsächlich auf der niederen Frequenz des Übergangs zwischen den beiden untersten Energieniveaus, eine Folge der hohen Potentialschwelle. Dies ist aus Gl. (7.21) ersichtlich, wenn wir $\omega = 0$ setzen

$$\alpha_m(\omega=0) = \sum_j \frac{2 \mu_{jm}^2}{3 \hbar \omega_{jm}} \quad (7.24)$$

da die Übergangsfrequenzen im Nenner stehen (bei der Extinktion stehen sie im Zähler).

Gl. (7.23) berücksichtigt nicht die Umorientierung der Moleküle, da in den praktischen Rechnungen das Molekül im Zustand $|n\rangle$ die gleiche Orientierung hat wie im Zustand $|j\rangle$. Die Absorption, die durch Umordnung entsteht,

kann daher nur über vereinfachte Modellvorstellungen berücksichtigt werden. Wir gehen dabei von der Relaxationstheorie der DK aus.

Die Debye-Drude-Gleichungen für Real- und Imaginärteil der DK bezüglich der Umorientierung der Dipole in Abhängigkeit von der Frequenz lauten^{28,29}:

$$-\operatorname{Im} \epsilon = \frac{(\epsilon_s - m_R^2) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7.25a)$$

$$\operatorname{Re} \epsilon = m_R^2 + \frac{(\epsilon_s - m_R^2)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7.25b)$$

τ ist die Relaxationszeit und ϵ_s die statische DK. Aus den Gln. (7.25) läßt sich für die Polarisierbarkeit durch Umorientierung folgende Beziehung finden (siehe Anhang A7).

$$-\operatorname{Im} \alpha^\sigma = \frac{(\alpha_s - \alpha_\infty) \omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (7.26a)$$

$$\operatorname{Re} \alpha^\sigma = \frac{(\alpha_s - \alpha_\infty)}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (7.26b)$$

α_s ist die statische Polarisierbarkeit und α_∞ die Polarisierbarkeit im IR-Bereich und τ' die mikroskopische Relaxationszeit, die mit der (makroskopischen) Relaxationszeit τ durch die Relation²⁸

$$\tau' = \tau \frac{m_R^2 + 2}{\epsilon_s + 2} \quad (7.27)$$

verknüpft ist. Für polare Medien heißt das: Die mikroskopische Relaxationszeit ist um eine Größenordnung kleiner als die makroskopische. Mit Hilfe von τ und den Gln. (7.26a) und (7.14) erhalten wir für die Extinktion durch Umordnung

$$\alpha = \frac{4\pi\omega^2\tau'\rho d (\alpha_s - \alpha_\infty) (m_R^2 + 2)^2}{9m_R c (1 + \omega^2\tau'^2)} \quad (7.28)$$

In der IR-Spektroskopie gilt $\omega^2\tau'^2 \gg 1$. Berücksichtigen wir Gl. (7.27), können wir mit guter Näherung schreiben:

$$\alpha = \frac{4\pi\rho d (m_R^2 + 2)(\epsilon_s + 2)(\alpha_s - \alpha_\infty)}{9m_R\tau c} \quad (7.29)$$

Die Frequenzabhängigkeit von α steckt nur noch im Brechungsindex m_R .

Interessant ist eine Abschätzung von α für Wasser im IR-Bereich von 1200 bis 2500 cm^{-1} , indem man im Experiment eine Untergrundsabsorption beobachtet. Auch bei kleineren Frequenzen wird eine Untergrundsabsorption beobachtet; der Brechungsindex ist aber dort stark frequenzabhängig und nicht so genau bekannt. Wir setzen für die Relaxationszeit von Wasser für 20° C $\tau = 10^{-11}$ sec (nach S.K. GARG und C.P. SMYTH³⁰); andere Autoren fanden ähnliche Werte: COLLIE et al.³¹ (1948), 0.955×10^{-11} sec; E.H. GRANT et al.³² (1957), 0.926×10^{-11} sec und R.V. RAMPOLLA et al.³³ (1959), 10^{-11} sec.

Für eine Schichtdicke von 10μ und einer Temperatur von 20° C ergibt sich dann eine Absorption von 17 %. Bei Wasserstoffbrückensystemen in wässriger Lösung sowie bei Berechnung des IR-Schwingungsspektrums des Wassers sind diese 17 % Absorption zu überlagern.

H_5O_2^+ und H_3O_2^- haben bekanntlich eine große statische Polarisierbarkeit, aber auch größere Relaxationszeiten als das Wasser. Da beide Größen entgegengesetzt auf die Absorption (siehe Gl. (7.29)) wirken, wird die Umorientierungsabsorption beider Systeme im Bereich der des Wassers liegen.

Da τ für H_5O_2^+ und H_3O_2^- nicht bekannt ist, ist eine Abschätzung der Absorption durch Umorientierung dieser Systeme leider nicht möglich. τ ist nicht mit der Lebensdauer der H-Brücken von H_5O_2^+ und H_3O_2^- zu verwechseln. Deren Lebensdauer ist in wässriger Lösung mit der Relaxationszeit des Wassers vergleichbar, da die Umorientierung des einzelnen H_2O -Moleküls und nicht die Umorientierung des gesamten Brückenkomplexes für die Aufbrechung der H-Brückenbindung verantwortlich ist.

Bei großer H-Brückenkonzentration ist allerdings auch der Effekt zu berücksichtigen, bei dem die H_5O_2^+ - bzw. H_3O_2^- -Brückenbindung die Umorientierung der einzelnen Wasseratome erschwert und somit deren Relaxationszeit vergrößert wird (Umorientierungsabsorption des Wassers wird geschwächt).

Die in diesem Kapitel untersuchte Extinktionsverstärkung durch das Lösungsmittel ist unvollständig, da es die Lösungsmittelmoleküle, die unmittelbar in der Umgebung der H-Brücke sind, nicht berücksichtigt. Diese sind aber für die Aufweitung des O-O-Abstandes im H_5O_2^+ und H_3O_2^- hauptsächlich verantwortlich. Der Einfluß, den die umgebenden Moleküle des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum der H-Brücke haben, soll daher im nächsten Kapitel untersucht werden.

8. KAPITEL: EINFLUSS DES WASSERS AUF SYMMETRISCHE WASSERSTOFFBRÜCKEN

BUCKINGHAM^{14,15,16} untersuchte den Einfluß des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum am Beispiel einfacher Molekülmodelle. Mit Hilfe der Störungsrechnung 1. und 2. Ordnung konnte er Aussagen über die Art des Einflusses machen, wobei er eine Schwingung des isolierten Absorbermoleküls, also des Moleküls im Gaszustand, als die Schwingung eines harmonischen Oszillators mit Störgliedern 3. und 4. Ordnung annahm.

Der Hamiltonoperator beim 2atomigen Molekül läßt sich demgemäß schreiben als

$$\hat{H}^0 = \frac{-\hbar^2}{2m_{red}r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2 \omega_e^2 x^2}{4B_e} + \hat{H}_a \quad (8.1)$$

Es bedeuten hierbei:

r_e : = Gleichgewichtsabstand des Moleküls ohne Anharmonizitäten

ω_e : = Übergangsfrequenz des harmonischen Oszillators

m_{red} : = reduzierte Masse

B_e : = $\hbar^2 / (2m_{red}r_e^2)$

x : = $(r-r_e)/r_e$: = relative Auslenkung aus der Gleichgewichtslage

H_a : = $\hbar^2 \omega_e (Ax^3 + Bx^4) / (4B_e)$

A, B : = Anharmonizitätskoeffizienten.

B_e , ω_e , A , B lassen sich aus den Schwingungs-Rotations-Spektren des gasförmigen Moleküls bestimmen.

Das Wechselwirkungspotential 'U' zwischen Absorbermolekül und Flüssigkeit wird bis zu Gliedern 2. Ordnung in x entwickelt

$$U = U_e + U'_x + U'' \frac{x^2}{2} \quad (8.2)$$

Der Hamiltonoperator mit Wechselwirkungspotential lautet:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + U \quad (8.3)$$

Bezeichnen wir mit E_{ng} und E_{ns} die n-ten Eigenwerte von H^0 bzw. H für das Absorbermolekül im gasförmigen bzw. gelösten Zustand, so erhalten wir mittels der Störungsrechnung:

$$E_{mg} = \hbar \omega_e \left(m + \frac{1}{2} \right) + \frac{3B_e}{2\omega_e} \left\{ -\frac{5A^2}{4\omega_e} \left(m^2 + m + \frac{11}{30} \right) + B \left(m^2 + m + \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (8.4)$$

$$E_{ms} = E_{mg} + \frac{B_e \left(m + \frac{1}{2} \right)}{\hbar \omega_e} \left(-\frac{3AU'}{\omega_e} + U'' \right) \quad (8.5)$$

Da die Frequenz der Rotationsspektren $B_e/\hbar$ viel kleiner als ω_e ist, sind hier die Glieder $(B_e/\hbar \omega_e)^2$, $(B_e/\hbar \omega_e)^3$ vernachlässigt worden.

Die Frequenzverschiebung, die durch das Lösungsmittel verursacht wird, ergibt sich demnach für den Übergang $|m\rangle$ nach $|n\rangle$ zu

$$\Delta \omega_{m,n} = \frac{(E_{ms} - E_{ms}) - (E_{mg} - E_{mg})}{\hbar} \quad (8.6)$$

Der Quotient $\Delta \omega_{m,n}/\omega_{m,n}$ ist

$$\frac{\Delta \omega_{m,n}}{\omega_{m,n}} \approx \frac{B_e}{\hbar^2 \omega_e^2} \left(-3 \frac{AU'}{\omega_e} + U'' \right) \quad (8.7)$$

und somit unabhängig von der Ordnung der Oberschwingung.

In einem Lösungsmittel werden die Moleküle meistens gestreckt. Auf welche Faktoren dies zurückzuführen ist, läßt sich wiederum am Beispiel dieses einfachen Modells untersuchen.

Es sei

$$x_n = \langle n | x | n \rangle \quad \text{und} \quad r_n = r_e(x_n + 1) .$$

Dann ist

$$\Delta n_m = n_m - n_e = n_e x_m \quad (8.8)$$

Nach der Störungsrechnung läßt sich die Eigenfunktion des n-ten Niveaus nach den ungestörten Eigenfunktionen folgendermaßen entwickeln:

$$|m\rangle = |m^0\rangle - \sum_{i \neq m} \frac{\langle i | \hat{H}_a + U | m^0 \rangle}{(E_i^0 - E_m^0)} \quad (8.9)$$

Aus Gl. (8.8) und (8.9) ergibt sich

$$\Delta x_m = - \frac{2 B_e U'}{\hbar^2 \omega_e^2} - \frac{3 B_e A (m + \frac{1}{2})}{\hbar \omega_e^2} \quad (8.10)$$

Der Anteil, der vom Lösungsmittel herrührt, ist:

$$\Delta n = - \frac{2 B_e U'}{\hbar^2 \omega_e^2} n_e \quad (8.11)$$

unabhängig vom Anregungszustand. Ist U' negativ, was meistens der Fall ist, so wird das Molekül gestreckt.

Auch mit Hilfe dieser Methode von BUCKINGHAM erhält man $\Delta r \sim 1/\omega_e^2$, wie wir es schon bei der sehr vereinfachten, in Kap. 2 beschriebenen Methode bekommen haben.

Für die Intensität I_g absorbierender Moleküle im Gaszustand gilt

$$I_{g,mm} = N_m \omega_{mm} |\langle m | \hat{\mu} | m \rangle|^2 \quad (8.12)$$

N_m ist die Anzahl der Moleküle, die sich im Zustand $|m\rangle$ befinden ($m < n$). Läßt sich der Dipoloperator des Moleküls im Gaszustand entwickeln,

$$\hat{\mu} = \mu_e + \mu' x + \mu'' \frac{x^2}{2} + \mu''' \frac{x^3}{6} + \dots \quad (8.13)$$

so gelten für die Intensitäten unter Verwendung von Gl. (8.4), (8.9) und (8.12) folgende Beziehungen

$$I_{g,m,m+1} = N_m (m+1) \frac{B_e \mu'^2}{\hbar} \quad (8.14)$$

$$I_{g,m,m+2} = \frac{N_m (m+1)(m+2) (\mu'' + \frac{\mu' A}{\omega_e})^2 B_e^2}{2 \hbar^2 \omega_e} \quad (8.15)$$

Gl. (8.14) und (8.15) gelten für die Grund- und 1. Oberschwingung. Für das gelöste Molekül mit dem durch das Reaktionsfeld vergrößerten Dipoloperator $\hat{M}$ und mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen gilt:

$$I_{s,m,m} = N_m \omega_{mm} |\langle m | \hat{M} | m \rangle|^2 \quad (8.16)$$

wobei $\hat{M}$ der Gesamtdipoloperator des Absorbers plus Lösungsmittel ist. Nach KIRKWOOD³⁴ ist:

$$\hat{M} = D \hat{m}, \quad D = \frac{q m_R^2}{(m_R^2 + 2)(2m_R^2 + 1)} \quad (8.17)$$

Setzen wir $\hat{M}$ statt $\hat{\mu}$ in Gl. (8.14) und (8.15) ein, erhalten wir die Beziehung:

$$\frac{I_{s,0-1}}{I_{g,0-1}} = D^2 \left(\frac{m'}{\mu'} \right)^2 \quad (8.18)$$

$$\frac{I_{s,0-2}}{I_{g,0-2}} = D^2 \left\{ \frac{m'' + \frac{A m'}{\omega_e}}{\mu'' + \frac{A \mu'}{\omega_e}} \right\}^2 \quad (8.19)$$

Zwei Effekte wirken also gegeneinander: 1. Das Dipolmoment des Absorbermoleküls selbst wird verstärkt, 2. das des Gesamtsystems nach Maßgabe von Gl. (8.17) geschwächt. Bei Wasser überwiegt der erste Effekt, da $D^2 \approx 0.85$ ist. Aus Gl. (8.19) folgt: Das Lösungsmittel verstärkt die Intensität der 1. Oberschwingung um so mehr, je größer die Anharmonizität ist.

Bei unsymmetrischen H-Brückenbindungen tritt oft der Fall ein, daß m'' (elektrische Anharmonizität) grose Werte annimmt und ein entgegengesetztes Vorzeichen wie Am'/ω_e besitzt. T. DI PAOLO et al.³⁵ erklärten die starke Abnahme der 1. Oberschwingung in vielen polaren Lösungen mit H-Brückenbindung dadurch, daß sich elektrische und mechanische Anharmonizität kompensieren können, wie es aus Gl. (8.19) ersichtlich ist.

Einige dieser qualitativen Ergebnisse, die aus diesem einfachen Modell folgen, sind für die Wasserstoffbrücken gültig; Ausdehnung des O-O-Abstandes, Zunahme der Intensität, Frequenzverschiebung.

Die Störungsrechnung kann aber beim Doppelminimum für die Protonbewegung im Gegensatz zum harmonischen Oszillator nicht angewandt werden; hier eignet sich die Tunnelapproximation besser.

Gegeben sei ein Doppelminimumpotential mit den beiden untersten Zuständen $|0+\rangle$ und $|0-\rangle$ und dem Übergangsmoment $p = \langle 0+ | x | 0-\rangle \mu'$, wobei x die Auslenkung des Protons aus der Mittelpunktslage ist. Von außen wirke außer einem konstanten Feld F_{10} , das von den Anionen bzw. Kationen herrührt, noch ein Wechselwirkungspotential U zwischen Lösungsmittel und H-Brücke ein, das sich gemäß Gl. (8.2) entwickeln läßt. Der endgültige Hamiltonoperator lautet dann:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \mu' F_{10} x + U' x + U'' \frac{x^2}{2} \quad (8.20)$$

Dabei ist $\hat{H}^0$ der Hamiltonoperator des ungestörten Systems und $\hat{H}^0|0+\rangle = -\hbar\omega_0/2 \cdot |0+\rangle$, $\hat{H}^0|0-\rangle = \hbar\omega_0/2 \cdot |0-\rangle$. Es gilt nun, $H\varphi = E\varphi$ zu lösen. φ läßt sich in der betrachteten Näherung nach $|0+\rangle$ und $|0-\rangle$ entwickeln⁵

$$\varphi = c_1|0+\rangle + c_2|0-\rangle \quad (8.21)$$

Die Koeffizienten c_1 und c_2 sind durch das Gleichungssystem

$$\left(-\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{Q^+}{2} - E\right)c_1 + \left(pF_{\omega} + \frac{U'_p}{\mu'}\right)c_2 = 0 \quad (8.22a)$$

$$\left(\frac{U'_p}{\mu'} + pF_{\omega}\right)c_1 + \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{Q^-}{2} - E\right)c_2 = 0 \quad (8.22b)$$

$$Q^+ := \langle 0+ | x^2 | 0+ \rangle U''; \quad Q^- := \langle 0- | x^2 | 0- \rangle U''$$

gegeben, das man erhält, indem man $\hat{H}\varphi = E\varphi$ einmal mit $|0+\rangle$ und einmal mit $|0-\rangle$ multipliziert und über x integriert. Damit c_1 und c_2 ungleich 0 sind, muß die Determinante der Gln. (8.22) verschwinden. Daraus folgt für die Energieniveaus E_+ und E_- :

$$E_{+,-} = \frac{Q^+ + Q^-}{4} \pm \frac{1}{4} \sqrt{(Q^+ - Q^- - 2\hbar\omega_0)^2 + \left\{4p(F_{\omega} + \frac{U'_p}{\mu'})\right\}^2} \quad (8.23)$$

Führen wir die Bezeichnungen

$$Z := \frac{2pF_{\omega}}{\hbar\omega_0} \quad (8.24a)$$

$$Z_s := \frac{2p(F_{\omega} + \frac{U'_p}{\mu'})}{\hbar\omega_0 - (Q^+ - Q^-)/2} \quad (8.24b)$$

ein, so ist die Übergangsfrequenz

$$\nu_{+-} = \left\{ \nu_0 - \frac{a^+ - a^-}{2h} \right\} \sqrt{1 + Z_s^2} \quad (8.25)$$

In der Mehrzahl der Fälle ist $Q^+ > Q^-$, wobei $U' < 0$ und $\langle 0+ | x^2 | 0+ \rangle < \langle 0- | x^2 | 0- \rangle$ ist, so daß sich zwei Effekte bemerkbar machen: $(F_{10} + U'/\mu')$ vergrößert die Frequenz und $(Q^+ - Q^-)/h$ verkleinert sie. Die Frequenzverschiebung durch das Lösungsmittel $\Delta\nu$ ist:

$$\Delta\nu = \nu_0 \left(\sqrt{1 + Z_s^2} - \sqrt{1 + Z^2} \right) - \frac{Q^+ - Q^-}{2h} \sqrt{1 + Z_s^2} \quad (8.26)$$

Interessant ist das Verhältnis I_s/I_g der Intensitäten des Übergangs mit und ohne Lösungsmiteleinfluß.

$$\frac{I_s}{I_g} = \frac{1 - (a^+ - a^-)}{2h\nu_0} \frac{\sqrt{1 + Z^2}}{\sqrt{1 + Z_s^2}} \quad (8.27)$$

Aus Gl (8.27) ist zu sehen: Je größer die Potentialschwelle (je kleiner ν_0), desto größer ist der Einfluß des Lösungsmittels.

Die Dipolmomente μ_{++} (im Grundzustand) und μ_{--} (im angeregten Zustand)

$$\mu_{++} = -\mu_{--} = \frac{pZ_s}{\sqrt{1 + Z_s^2}} \quad (8.28)$$

werden durch das Lösungsmittel verstärkt.

Das Polynom des H_5O_2^+ - bzw. H_3O_2^- -Potentials ist mit Gliedern in Y , die bis zu Y^2 gehen, gut an die SCF-Rechnungen angepaßt worden. Dies bedeutet, daß die O-O-Schwingung als eine näherungsweise harmonische Schwingung angesehen werden darf. Damit sind die Überlegungen von Buckingham^{14,15} für die Bestimmung des realen O-O-Abstandes in der Flüssigkeit anwendbar. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß U' in Gl (8.11) für verschiedene Absorbermoleküle unterschiedliche Werte hat. Im Fall der H-Brücken H_5O_2^+ und H_3O_2^- ist für nicht zu große O-O-Abstände ($< 2.7 \text{ \AA}$ bzw. $2.6 \text{ \AA}$) der Term $(Q^+ - Q^-)/2$ gegenüber $2p(F_{i0} + U'/\mu')$ zu vernachlässigen, es sei denn F_{i0} und U'/μ' heben sich gerade auf. Fassen wir $F_{i0} + U'/\mu'$ zur Feldstärke F zusammen, so können wir mit F , der ein freier Parameter bei der Berechnung der Spektren ist, den Einfluß des Lösungsmittels simulieren. Allerdings muß das mittlere Feld aus dem Experiment übernommen werden.

Im Fall schwacher Wasserstoffbrücken spielt der Term $(Q^+ - Q^-)/2$ eine große Rolle, da er mit $h\nu_0$ und $2p(F_{i0} + U'/\mu')$ vergleichbar wird. Wir müssen dann Gl (2.4) mit einem von x abhängigen Feld lösen.

In unseren Rechnungen wird immer eine Feldverteilung angenommen, bei der auch sehr kleine Felder einschließlich des Feldes $F=0$ vorkommen. Dies läßt sich dadurch rechtfertigen, daß F_{i0} und U'/μ' entgegengesetzte Vorzeichen haben können und daher der Fall $F = F_{i0} + U'/\mu' = 0$ auftreten kann.

9.KAPITEL: STABILITÄT VON H_5O_2^+ UND H_3O_2^- IN WASSER.

Die Stabilität der Molekülgruppen H_5O_2^+ und H_3O_2^- hängt bei großem O-O-Abstand von der Umorientierungszeit (Relaxationszeit) des Wassers ab. Denn die Tunnelfrequenz muß größer sein als die Relaxationsfrequenz, da sich sonst das Proton länger als die Umorientierungszeit der Moleküle in einer Potentialmulde aufhält. Im Spezialfall des H_5O_2^+ und H_3O_2^- heißt das: Das Proton, das sich am linken Wassermolekül bzw. OH^- aufhält, erreicht das rechte Wassermolekül bzw. OH^- nicht mehr, da letzteres sich während der Verweilzeit in der linken Mulde umorientiert hat. Bei dieser Überlegung nehmen wir an, daß die Relaxationszeiten der Wassermoleküle des H_5O_2^+ und H_3O_2^- für große O-O-Abstände gleich der des Wassers sind, da die Bindungsenergien dieser elektrisch geladenen H-Brücken in den Bereich der Bindungsenergie der normalen ungeladenen H-Brücken zwischen den H_2O -Molekülen kommen.

Tabelle 9.1: Tunnelfrequenzen von H_5O_2^+ und H_3O_2^- .

O-O-Abstand (Å)	Tunnelfrequenz des H_5O_2^+ (cm^{-1})	O-O-Abstand (Å)	Tunnelfrequenz des H_3O_2^- (cm^{-1})
2.6	333	2.5	847
2.7	53	2.56	219
2.8	3.5	2.62	8

Vergleichen wir die Tunnelfrequenzen von H_5O_2^+ und H_3O_2^- für verschiedene O-O-Abstände (Tab. 9.1) mit der Relaxationsfrequenz von Wasser $\nu_2 = 11.6 \text{ cm}^{-1}$. Dabei ist zu beachten, daß wir die mikroskopische Relaxationszeit nehmen müssen, die sich nach Gl (7.27) aus der makroskopischen berechnen läßt. Wir sehen aus Tab. 9.1, daß von den O-O-Abstandsserien der O-O-Abstand 2.8 Å für H_5O_2^+ und der O-O-Abstand 2.62 Å für H_3O_2^- Tunnelfrequenzen kleiner als 11.6 cm^{-1} liefern, d.h. H_5O_2^+ bzw. H_3O_2^- mit den O-O-Abständen 2.8 Å bzw. 2.62 Å sind nicht mehr stabil. Die längsten bei der Berechnung der Spektren berücksichtigten O-O-Abstände 2.7 bzw. 2.56 Å für H_5O_2^+ bzw. H_3O_2^- sind gemäß Tab. 9.1 stabil.

Bisher wurde allerdings noch nicht gezeigt, daß die Tunnelfrequenz bei hohem Potentialwall gleich der Übergangsfrequenz zwischen den unteren beiden Energieniveaus ist; letztere wurde in Tab. 9.1 angegeben. Hierzu eignet sich die Tunnelapproximation, da bei den stabilen Grenzfällen die Potentialschwelle stark ausgeprägt ist.

In der Tunnelapproximation wird die Wellenfunktion des symmetrischen Doppelminimums ⁵ nach den untersten beiden Eigenfunktionen $|o+\rangle$ und $|o-\rangle$ entwickelt (siehe Bild 9.1a und 9.1b).

$$|\psi\rangle = C_1 e^{i\pi\nu_0 t} |o+\rangle + C_2 e^{-i\pi\nu_0 t} |o-\rangle \quad (9.1)$$

Dabei ist $C_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}$ und $C_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}$, d.h. wir nehmen an, daß das Proton sich zur Zeit $t=0$ in der rechten Potentialmulde befindet. C_1, C_2 , $|o+\rangle$ und $|o-\rangle$ seien reell. Der Mittelwert der Protonauslenkung x_p ist dann, wenn $\hat{\mu}$ durch $\hat{\mu}'x$ approximiert wird:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}'x_p = & \left\{ \langle o+ | e^{-i\pi\nu_0 t} C_1 + \langle o- | e^{i\pi\nu_0 t} C_2 \right\} \\ & \cdot \hat{\mu} \left\{ |o+\rangle e^{i\pi\nu_0 t} C_1 + |o-\rangle e^{-i\pi\nu_0 t} C_2 \right\} \end{aligned} \quad (9.2)$$

Da $\langle o+ | \hat{\mu} | o+ \rangle$ und $\langle o- | \hat{\mu} | o- \rangle$ aus Symmetriegründen verschwinden, ergibt sich x_p zu

$$x_p = \frac{\rho}{\hat{\mu}'} \cos(2\pi\nu_0 t), \quad \rho := \langle o+ | \hat{\mu} | o- \rangle \quad (9.3)$$

Gl (9.3) heißt: Das Proton schwingt sinusförmig mit der Übergangsfrequenz ν_0 zwischen den Potentialmulden, mit einer Amplitude $\rho/\hat{\mu}'$. Diese Amplitude liegt für das $H_5O_2^+$ mit einem O-O-Abstand von 2.7 Å bei 0.25 Å und mit

einem O-O-Abstand von $2.6 \text{ \AA}$ bei $0.18 \text{ \AA}$; sie steigt also mit wachsendem O-O-Abstand. Dafür sind 2 Gründe verantwortlich: 1. Die Minima wandern auseinander und

2. Die Wellenfunktion wird aus dem Bereich der Schwelle verdrängt.

Bild 9.1a

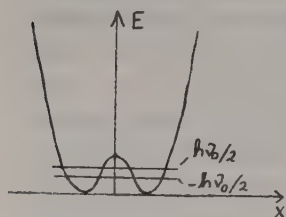


Bild 9.1b

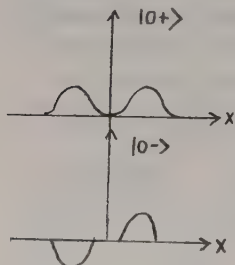
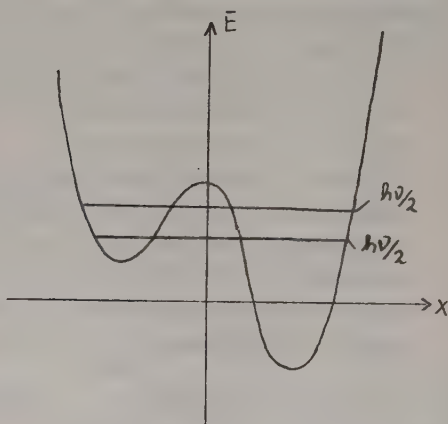


Bild 9.2



Die Gleichheit zwischen Tunnelfrequenz und Übergangsfrequenz gilt nicht mehr für unsymmetrische Doppelminimumpotentiale, wie sie durch Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes an H_5O_2^+ und H_3O_2^- entstehen. Von E. G. WEIDEMANN und G. ZUNDEL²⁵ wurde gezeigt, daß die Tunnelfrequenz $\bar{\nu}_t$ nach der Gleichung

$$\bar{\nu}_t = \frac{\bar{\nu}_0}{\sqrt{1 + Z^2}} \quad ; \quad Z := \frac{2\rho F}{h\bar{\nu}_0} \quad (9.4)$$

abgesenkt wird.

Die Übergangsfrequenz ν im unsymmetrischen Potential (Bild 9.2) steigt dagegen mit wachsendem Feld gemäß

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 + Z^2} \quad (9.5)$$

an.

Da das Proton mit zunehmender Unsymmetrie immer mehr in die tiefere Potentialmulde verschoben wird und die Tunnelfrequenz sinkt, werden die Wasserstoffbrücken mit großem Gleichgewichtsabstand um so instabiler, je größer die Feldstärke ist. Die Symmetrie des Potentials bewirkt also, daß es stabile H-Brücken großer Länge gibt, die stark zum Kontinuum beitragen, da es nicht die H-Brücken mit hoher Bindungsenergie sondern die mit hohem Potentialwall sind, welche die stärkere IR-Absorption ausmachen.

Die Felder, die in wässrigen Lösungen von H_5O_2^+ und H_3O_2^- vorkommen, haben schon einen merklichen Einfluß auf die Tunnelfrequenz. Um einen Eindruck für die Größenordnungen zu erhalten: H_5O_2^+ mit einem O-O-Abstand von 2.6 Å bzw. 2.7 Å hat bei Feldstärken von 6.1×10^6 V/cm bzw. 7×10^5 V/cm eine Übergangsfrequenz, die doppelt so groß ist wie die Tunnelfrequenz. Das gleiche gilt für H_3O_2^- mit einem O-O-Abstand von 2.5 Å bzw. 2.56 Å bei Feldstärken von 2.4×10^7 V/cm bzw. 4.4×10^6 V/cm.

Der längste O-O-Abstand, bei dem H-Brücken mit hohem Potentialwall und kleiner Bindungsenergie noch stabil sind, wird durch die Relaxationsfrequenz bestimmt. Ob eine H-Brücke noch stabil ist oder nicht, läßt sich spektroskopisch bestimmen. Eine instabile H-Brücke, in der das Proton wegen zu großer Relaxationsfrequenz nicht mehr tunneln kann, hat keine kontinuierliche Absorption. Experimentell haben unsere Überlegungen folgende Konsequenz: Eine Wasserstoffbrücke, die in Wasser kein Kontinuum mehr zeigt, kann in einem anderen Lösungsmittel mit kleinerer Relaxationsfrequenz durchaus noch ein Kontinuum haben. Ein Beispiel dafür ist die $(\text{NH} \dots \text{N})^+$ Brücke, die in Wasser kein, in Silikagel dagegen ein starkes Kontinuum aufweist^{36,37}.

10. KAPITEL: ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde durch Absolutberechnung der Absorptionsspektren untersucht, welche Mechanismen für die Entstehung des intensiven Absorptionskontinuums von wässriger Säure und Baselösungen verantwortlich sind. Es stellte sich dabei heraus, daß der wesentlichste Beitrag zum Kontinuum von der Induktionswechselwirkung und der statistischen Verteilung der O-O-Gleichgewichtsabstände herrührt.

Die Protonen-Dispersionswechselwirkung symmetrischer H-Brücken spielt als Ursache der kontinuierlichen Absorption bei großen Frequenzen keine, bei kleinen Frequenzen nur eine untergeordnete Rolle. Der Grund dafür ist, daß sich die Protonen-Dispersionseffekte bei den verschiedenen O-O-Gleichgewichtsabständen herausmitteln.

Es konnte auch geklärt werden, warum Neutralsalzzugaben von Alkalimetallen zu wässrigen Säure- und Baselösungen die Kontinuumsabsorption schwächen. Wie aus Experimenten² ersichtlich, wird das Kontinuum um so mehr geschwächt, je kleiner das sich anlagernde Ion ist. Je kleiner das Ion, um so näher kann es sich an die H-Brücke anlagern und um so größer ist das auf die H-Brücke wirkende elektrische Feld. Diese Beobachtungen decken sich mit unseren Berechnungen, nach denen mit zunehmender mittlerer Feldstärke die Kontinuumsabsorption schwächer wird. Die Ursache dafür ist die mit zunehmender Feldstärke zunehmende Unsymmetrie des Doppel- bzw. flachen Einfachminimumpotentials.

Als eine bisher in der Literatur nicht diskutierte zusätzliche Ursache für die kontinuierliche Absorption wurde die Wechselwirkung des Brückenprotons mit den Protonen der benachbarten H-Brücken erkannt, die zu einer Strukturdiffusion des Komplexes $H_5O_2^+$ und damit zur anomalen Protonenleitfähigkeit Anlaß gibt. Die große Protonenleitfähigkeit gibt eine auf bekannte Weise makroskopisch zu beschreibende Absorption; die geringere Leitfähigkeit des Defektprotons in den Baselösungen liefert einen ent-

sprechend kleineren Beitrag. Für alle anderen Ionen ist die Leitfähigkeitsabsorption vernachlässigbar klein. Auch der Frequenzbereich, in dem die Leitfähigkeit Beiträge zur Absorption leistet, ist bei Säure- und Basenlösungen verschieden. Bei Frequenzen unter 400 cm^{-1} ist bei H_5O_2^+ der Beitrag zum Kontinuum stark, während H_3O_2^- nur halb so viel beiträgt. Oberhalb 400 cm^{-1} ist der Beitrag von H_3O_2^- völlig vernachlässigbar, für H_5O_2^+ bis hin zu 4000 cm^{-1} dagegen noch beobachtbar. Im Gesamtspektrum macht sich dieser Unterschied besonders im niederen Frequenzbereich bemerkbar.

Ähnliches Verhalten zeigen H_5O_2^+ und H_3O_2^- hinsichtlich der Fermiresonanz zwischen den Valenzschwingungen des H-Brückenprotons und den Streckschwingungen der Brücke. Für H_3O_2^- ist der Gesamtbeitrag zum Kontinuum ca. 2 %. An den Resonanzstellen zeigen die Übergangsmomente erhebliche Änderungen. Häufig übertreffen sonst schwache Übergänge die starken im Bereich der Resonanzstelle an Intensität.

Lösungsmittel mit großem Brechungsindex verstärken das Kontinuum, wie aus dem in Kapitel 7 diskutierten Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Extinktion ersichtlich ist. Dabei sahen wir, daß eine große statische Polarisierbarkeit nicht immer ein Anzeiger für große Absorptionsintensitäten zu sein braucht. Nur die Umorientierungsabsorption erwies sich direkt proportional zur statischen Polarisierbarkeit und beträgt bei Wasser vom $1200 - 2500\text{ cm}^{-1}$ ca. 17 % bei einer Schichtdicke von 10μ .

Aus Stabilitätsbetrachtungen für H_5O_2^+ und H_3O_2^- mit großem O-O-Abstand konnte plausibel gemacht werden, daß H_5O_2^+ in wässrigen Lösungen einen größeren O-O-Gleichgewichtsabstand besitzt als H_3O_2^- . Dies erwies sich zusammen mit der Leitfähigkeitsabsorption als ein Grund für die schwächere Kontinuumsabsorption des H_3O_2^- .

ANHANG A1: ABWEICHUNG VOM LAMBERT-BEER'SCHEN GESETZ

Für planparallele Platten gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$\tau = e^{-\alpha l} \quad \begin{array}{l} \tau : = \text{Transmission} \\ \alpha : = \text{Extinktion} \end{array} \quad (\text{A1.1})$$

In Bild A1.1 ist ein Keil mit der mittleren Schichtdicke d und der Breite b aufgezeichnet. Für jedes Keilstück mit der Breite dy (siehe Bild) gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz. Die Transmission $d\tau_G$ für ein solches Stück ist dann:

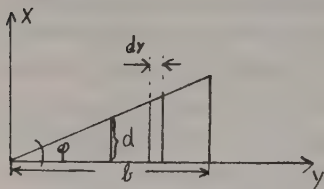


Bild A1.1

$$d\tau_G = \frac{dy}{b} \exp\left(-\frac{\alpha x}{d}\right) \quad (\text{A1.2})$$

Ersetzen wir in Gl. (A1.2) dy durch $dx/\operatorname{tg} \varphi$ und b durch $2d/\operatorname{tg} \varphi$ und integrieren von 0 bis $2d$, so folgt:

$$\tau_G = \left[-\frac{1}{2\alpha} \exp\left(-\frac{\alpha x}{d}\right) \right]_0^{2d} = \frac{e^{-\alpha} \sinh(\alpha)}{\alpha} \quad (\text{A1.3})$$

Die gemessene Extinktion α_G des Keils hängt also wegen $\alpha_G = -\ln \tau_G$ über die Relation

$$\alpha_G = \alpha - \ln\left(\frac{\sinh(\alpha)}{\alpha}\right) \quad (\text{A1.4})$$

mit der Extinktion α einer planparallelen Platte der Schichtdicke d zusammen.

ANHANG A2: BERECHNUNG DER ÄQUIPOTENTIALLINIEN

Das Polynom für die potentielle Energie des $H_5O_2^+$ und des $H_3O_2^-$ ohne äußeres Feld lautet:

$$U = \mu_2 X^2 + \mu_4 X^4 + \mu_5 Y + \mu_6 Y^2 + \mu_7 X^2 Y \quad (A2.1)$$

Der konstante Term wird weggelassen. Wir führen statt X und Y die Koordinaten ξ und η ein

$$X^2 = \xi + a \quad (A2.2a)$$

$$Y = \eta + b \quad (A2.2b)$$

wobei a und b die Werte von X^2 und Y in den beiden Minima sind. Außerdem verwenden wir folgende Abkürzungen:

$$DG = 4\mu_6\mu_4 - \mu_7^2 \quad (A2.3)$$

$$a = (\mu_5\mu_7 - 2\mu_2\mu_6)/DG \quad (A2.4a)$$

$$b = (\mu_2\mu_7 - 2\mu_4\mu_5)/DG \quad (A2.4b)$$

$$U_R = (\mu_2\mu_5\mu_7 - \mu_2^2\mu_6 - \mu_4\mu_5^2)/DG \quad (A2.5)$$

$$\alpha^2 = 4\mu_6(U - U_R)/DG \quad (A2.6a)$$

$$\beta^2 = \mu_7^2(U - U_R)/\mu_6 DG \quad (A2.6b)$$

$$\gamma^2 = (U - U_R)/\mu_6 \quad (A2.6c)$$

Gl. (A2.1) lautet dann in ξ und η ausgedrückt

$$U = U_R + \mu_4 \xi^2 + \mu_7 \xi \eta + \mu_6 \eta^2 \quad (\text{A2.7})$$

Eine Parameterdarstellung von Gl. (A2.7) mit t als Parameter, mit der die Äquipotentiallinien unmittelbar gezeichnet werden können, erhält man bei Verwendung der Gln. (A2.6), wenn man

$$\xi = \alpha \cos(t) ; \eta = \beta \cos(t) + \gamma \sin(t) \quad (\text{A2.8})$$

setzt. t geht von 0 bis 2π . Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei der Wahl von U die Bedingung $U > U_R$ (U_R = potentielle Energie in den Minima) erfüllt ist.

ANHANG A6a: FERMIRESONANZ

Wir betrachten den Fall, daß die Dipolmomente der Niveaus E_a und E_b an der Resonanzstelle ungleich Null sind, d.h. $\langle 1 | \hat{A} | 1 \rangle \neq 0$ und $\langle 2 | \hat{A} | 2 \rangle \neq 0$, die wir zur Abkürzung mit μ_{11} und μ_{22} bezeichnen. Die Wellenfunktion des gestörten Systems mit $-\hat{A}(F-F_0)$ als Störpotential läßt sich wie im Fall $\mu_{11}=\mu_{22}=0$ mit der Störungstheorie für fast entartete Zustände ermitteln. Das gleiche gilt für die Energieniveaus.

Wir schreiben für die gestörte Wellenfunktion

$$|\varphi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle \quad (A6.1)$$

Das Eigenwertproblem $H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$ lautet dann:

$$\left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \mu_{11}(F-F_0) + E\right)c_1 + \mu_{12}(F-F_0)c_2 = 0 \quad (A6.2a)$$

$$\mu_{12}(F-F_0)c_1 + \left(-\frac{\hbar\omega_0}{2} + \mu_{22}(F-F_0) + E\right)c_2 = 0 \quad (A6.2b)$$

Um Lösungen für c_1 und c_2 zu erhalten, die von Null verschieden sind, muß die Determinante des Gleichungssystems (A6.2) verschwinden. Aus dieser Bedingung folgt dann für die Energie

$$E = - \frac{(\mu_{11} + \mu_{22})(F-F_0)}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left\{(\mu_{11} - \mu_{22})(F-F_0) + \hbar\omega_0\right\}^2 + 4\mu_{12}^2(F-F_0)^2} \quad (A6.3)$$

Für E_a gilt das obere, für E_b das untere Vorzeichen.

Mit der Normierungsbedingung $c_1^2 + c_2^2 = 1$ erhalten wir die Werte für c_1 und c_2 , wobei zu jedem Eigenwert ein Koeffizientenpaar c_1, c_2 gehört.

Die zum Eigenwert E_a gehörenden Koeffizienten bezeichnen wir mit dem zweiten Index 1, die zum Eigenwert E_b gehörenden mit dem zweiten Index 2. Die Eigenfunktionen zu E_a und E_b lauten dann analog Gln. (6.1)

$$|a\rangle = c_{11} |1\rangle + c_{21} |2\rangle \quad (A6.4a)$$

$$|b\rangle = c_{12} |1\rangle + c_{22} |2\rangle \quad (A6.4b)$$

ANHANG A6b

Aus dem Gleichungssystem (A6.4) erhält man für $\langle a | \hat{\mu} | a \rangle$, $\langle b | \hat{\mu} | b \rangle$ und $\langle a | \hat{\mu} | b \rangle$ die Bestimmungsgleichungen:

$$\langle a | \hat{\mu} | a \rangle = C_{11}^2 \mu_{11} + 2 C_{11} C_{21} \mu_{12} + C_{21}^2 \mu_{22} \quad (\text{A6.5a})$$

$$\begin{aligned} \langle a | \hat{\mu} | b \rangle = & C_{11} C_{12} \mu_{11} + (C_{11} C_{22} + C_{12} C_{21}) \mu_{12} + \\ & + C_{21} C_{22} \mu_{22} \end{aligned} \quad (\text{A6.5b})$$

$$\langle b | \hat{\mu} | b \rangle = C_{12}^2 \mu_{11} + 2 C_{12} C_{22} \mu_{12} + C_{22}^2 \mu_{22} \quad (\text{A6.5c})$$

Außerhalb des Fermiresonanzbereichs ist (siehe Gl. (6.3)) $C_{11}=C_{21}=-C_{12}=C_{22}=1/\sqrt{2}$. Diese Werte eingesetzt in das Gleichungssystem (A6.5) ergeben:

$$\mu_{aa} := \langle a | \hat{\mu} | a \rangle = \frac{\mu_{11}}{2} + \frac{\mu_{22}}{2} + \mu_{12} \quad (\text{A6.6a})$$

$$\mu_{bb} := \langle b | \hat{\mu} | b \rangle = \frac{\mu_{11}}{2} + \frac{\mu_{22}}{2} - \mu_{12} \quad (\text{A6.6b})$$

$$\mu_{ab} := \langle a | \hat{\mu} | b \rangle = \frac{-\mu_{11}}{2} + \frac{\mu_{22}}{2} \quad (\text{A6.6c})$$

Die nach μ_{11} , μ_{22} und μ_{12} aufgelösten Gln. (A6.6) liefern

$$\mu_{11} = \frac{1}{2} (\mu_{aa} + \mu_{bb} - 2\mu_{ab}) \quad (\text{A6.7a})$$

$$\mu_{22} = \frac{1}{2} (\mu_{aa} + \mu_{bb} + 2\mu_{ab}) \quad (\text{A6.7b})$$

$$\mu_{12} = \frac{1}{2} (\mu_{aa} - \mu_{bb}) \quad (\text{A6.7c})$$

ANHANG A7: RELATION ZWISCHEN POLARISIERBARKEIT UND RELAXATION

Für die Gesamtpolarisation gilt nach Gl. (7.6)

$$\alpha = \frac{3(\epsilon - 1)}{4\pi\rho(\epsilon + 2)} \quad (\text{A7.1})$$

Um die Umorientierungspolarisation α^{or} zu erhalten, müssen wir den Anteil von α abziehen, der vom IR-Bereich und vom optischen Bereich herrührt. Es ist dann

$$\alpha^{\text{or}} = \alpha - \alpha_{\infty} \quad (\text{A7.2})$$

α_{∞} läßt sich aus der Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$\alpha_{\infty} = \frac{3(m_R^2 - 1)}{4\pi\rho(m_R^2 + 2)} \quad (\text{A7.3})$$

bestimmen. Für n_R muß der Brechungsindex aus dem IR-Bereich genommen werden.

Für ϵ setzen wir die Debye-Drude-Gln. (7.25) in Gl. (A7.1) ein und gemäß Gl. (7.27) ersetzen wir die makroskopische Relaxationszeit τ durch die mikroskopische τ' . Dann erhalten wir

$$\frac{4\pi\rho(\alpha^{\text{or}} + \alpha_{\infty})}{3} = \frac{(\epsilon_s - 1) + i\omega\tau' \frac{4\pi\rho}{3} \alpha_{\infty}(\epsilon_s + 2)}{(\epsilon_s + 2)(1 + i\omega\tau')} \quad (\text{A7.4})$$

Ersetzen wir ϵ_s durch die statische Polarisierbarkeit α_s , erhalten wir für α^{or} die folgende Beziehung.

$$\alpha^{\text{or}} = \frac{\alpha_s - \alpha_{\infty}}{1 + i\omega\tau'} \quad (\text{A7.5})$$

Nach Reellmachen des Nenners entspricht Gl. (7.5) den Gln. (7.26).

LEGENDE ZU DEN BILDERN A1 BIS A 14

Bild A1

Berechnetes Wasser-Transmissionsspektrum.

Bild A2

Dipoloperator des H_3O_2^- in Abhängigkeit von der Auslenkung für verschiedene O-O-Gleichgewichtsabstände. Im Vergleich dazu der Dipoloperator des Protons ohne Berücksichtigung der Elektronenverschiebungen.

Bild A3

Symmetrisches Doppelminimumpotential und die Energieniveaus für H_3O_2^- mit einem O-O-Gleichgewichtsabstand von 2.56 Å.

Bild A4

Temperaturabhängigkeit des Transmissionsspektrums vom H_3O_2^- für die Induktionswechselwirkung bei 10 Normal, 10 μ und 5×10^6 V/cm. O-O-Gleichgewichtsabstand = 2.36 Å; dieser Abstand ist direkt aus den SCF-Rechnungen entnommen worden.

Bild A5

Feldabhängigkeit des Transmissionsspektrums vom H_3O_2^- für die Induktions-WW bei 10 Normal, 10 μ und 290° K. O-O-Gleichgewichtsabstand = 2.36 Å. Da bei 2.36 Å noch kein Doppelminimum bzw. sehr flaches Einfachminimum vorhanden ist, ist die Feldabhängigkeit gering.

Bilder A6, A7

Temperaturabhängigkeit der Transmissionsspektren des H_5O_2^+ für die Induktions-WW bei 10 Normal, 10 μ und 7.5 V/cm bzw. 2.5 V/cm. Mittlerer O-O-Gleichgewichtsabstand = 2.6 Å.

Bilder A8, A9

Feldabhängigkeit der Transmissionsspektren des H_5O_2^+ für die Induktions-WW bei 10 Normal, 10 μ und 85° K bzw.

363° K. Mittlerer O-O-Gleichgewichtsabstand = 2.6 Å.

Die Zahlen auf den Kurven geben die Feldstärke in 10^6 V/cm Einheiten an.

Bild A10

Transmissionsspektrum von H_5O_2^+ für die Protondispersions-WW bei 10 Normal, 5μ und 290° K über den Orientierungsfaktor G gemittelt. Mittlerer O-O-Gleichgewichtsabstand = 2.6 Å. Bild A10 hat große Ähnlichkeit mit dem wechselwirkungsfreien Fall ($G=0$) in Bild 4.4.

Bild A11

Transmissionsspektren von H_5O_2^+ (mittlerer O-O-Gleichgewichtsabstand = 2.6 Å) und H_3O_2^- (mittlerer O-O-Gleichgewichtsabstand 2.44 Å) für die Induktions-WW plus Leitfähigkeitsabsorption bei 12 N, 10μ , 290° K und 5×10^6 V/cm.

Bild A12

Das gleiche wie in Bild A11, nur hat hier H_3O_2^- einen mittleren O-O-Gleichgewichtsabstand von 2.5 Å.

Bild A13

Gemessenes Transmissionsspektrum von Wasser, 12 normaler Salzsäure und 12 normalem Kaliumhydroxyd mit einer Schichtdicke von ca. 12μ (nach D. SCHIÖBERG).

Bild A14

Gemessenes Transmissionsspektrum von 5 normaler Salzsäure bei verschiedenen mittleren Feldstärken, d.h. mit einem Zusatz von 0;2 und 10 Molen Lithiumchlorid (nach D. SCHIÖBERG).

WASSERSPECTRUM 10μ , 55 NORMAL, 290°K

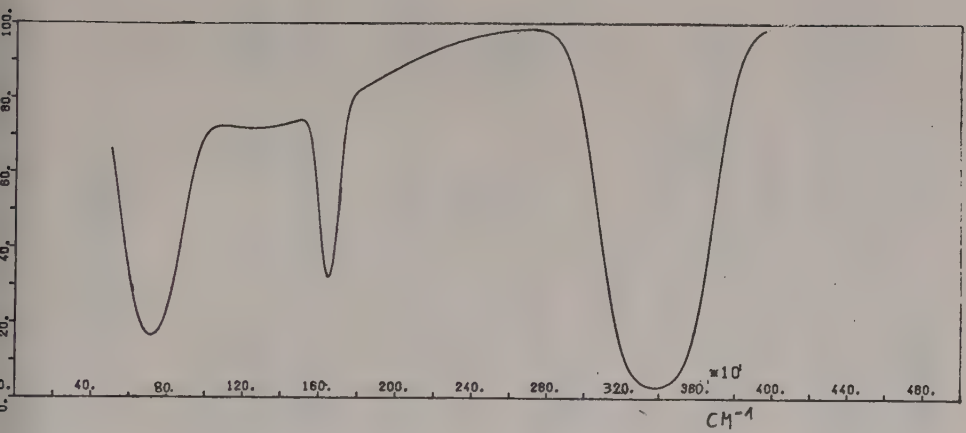


BILD A1:BERECHNETES WASSER-TRANSMISSIONSSPEKTRUM UNTER BERÜCK=
DER VIER INTENSIVSTEN SCHWINGUNGEN,DIE MIT EINEM KASTEN BZW
HARMONISCHEN OSZILLATORPOTENTIAL BERECHNET WURDEN.DIE ÜBERGANGS=
FREQUENZEN UND HALBWERTSBREITEN WURDEN AN DAS EXPERIMENT ANGEPA SST.

DIPOLMOMENT 0-0=2.5A

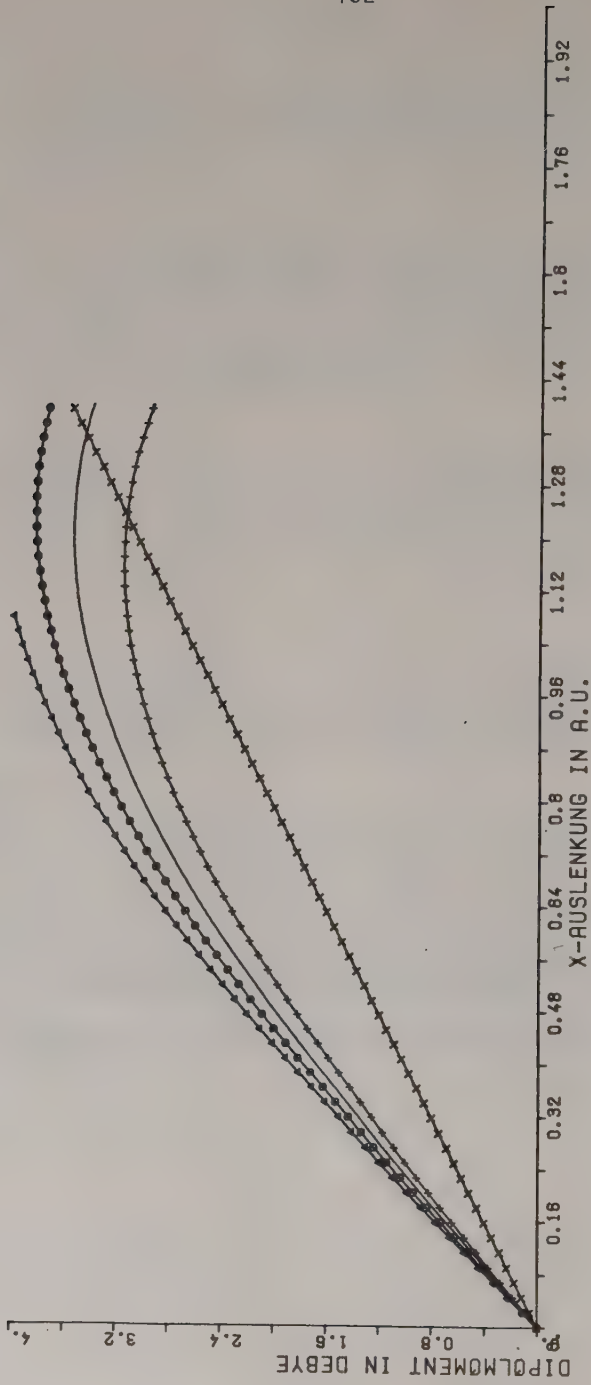


BILD A2

- DIPOLMOMENT 0-0=2.6A
- ▲ DIPOLMOMENT 0-0=2.7A
- + DIPOLMOMENT 0-0=2.36A
- x DIPOLMOMENT DES PROTONS

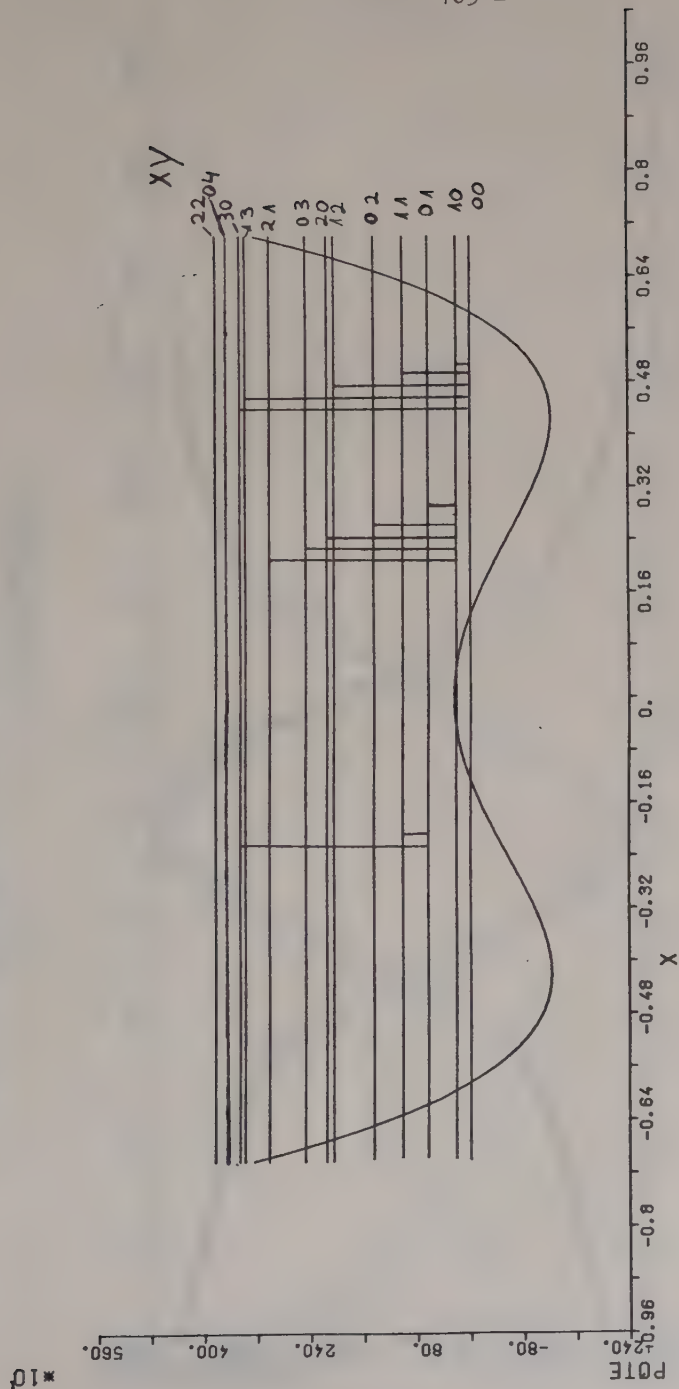


BILD A3: SYMMETRISCHES DOPPELMINIMUMPOTENTIAL UND DIE ENERGIELEVELS FÜR $H_3O_2^-$ MIT EINEM GLEICHGEWICHTS O-O ABSTAND VON 2.56A. ABSZISSE: H-AUSLENKUNG IN A.T., ORDINATE: POTENTIELLE ENERGIE IN cm^{-1} . DIE WICHTIGSTEN ÜBERGÄNGE SIND AUFGEZEICHNET. DIE NUMMERN NEBEN DEN ENERGIELEVELS GEBEN DIE IN KAP. 2 BESCHRIEBENEN QUANTENZAHLEN AN.

— 10N 10MUE 290GRD 5.0E6V/CM
 $H_3O_2^-$ 0-0 ABSTAND = 2.36 Å

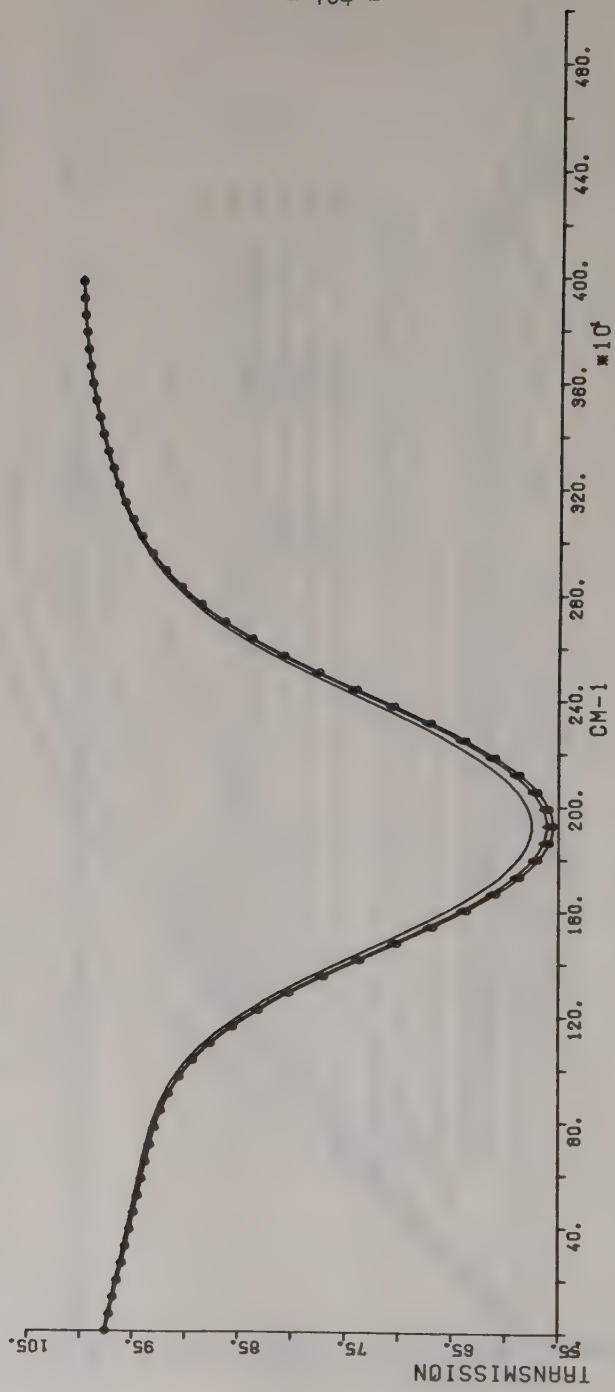


BILD A 4

O 10N 10MUE 380GRD 5.0E6V/CM
Δ 10N 10MUE 085GRD 5.0E6V/CM

— 10N 10MUE 290GRD 5.0ESV/CM

$H_3O_2^-$ 0-0 ABSTAND = 2.36 Å

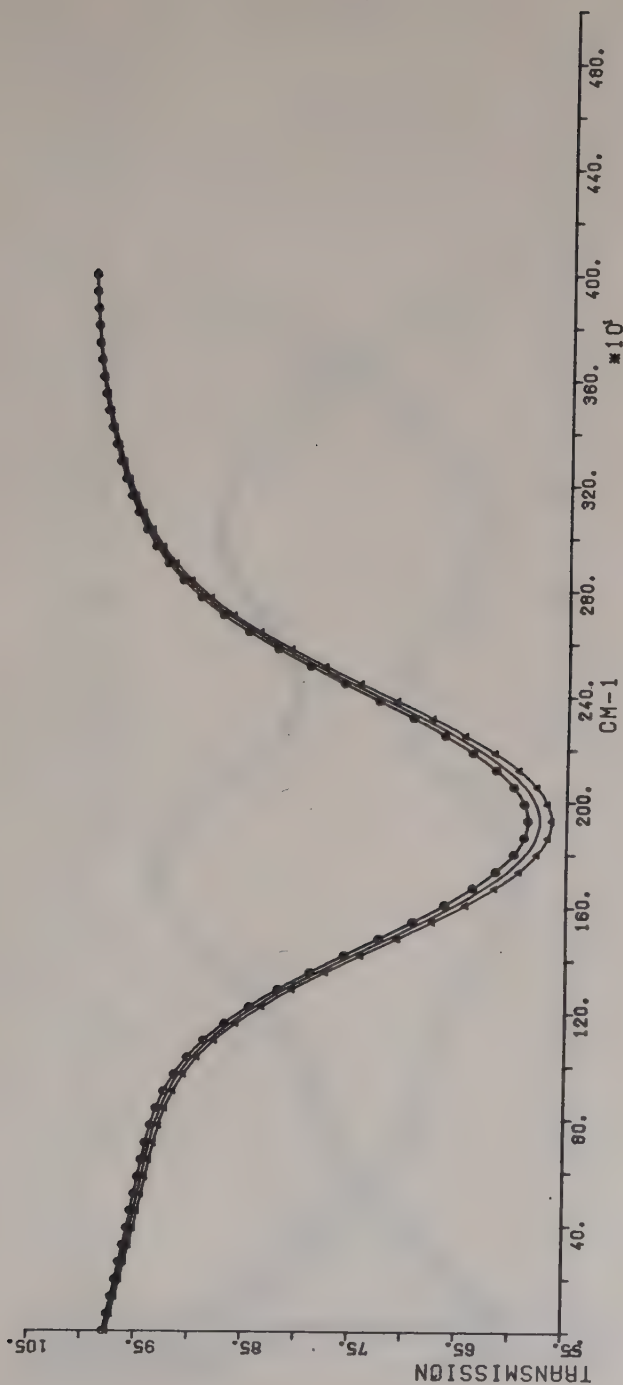


BILD A 5

10N 5MUE 3636RD 7.50E6V/CM

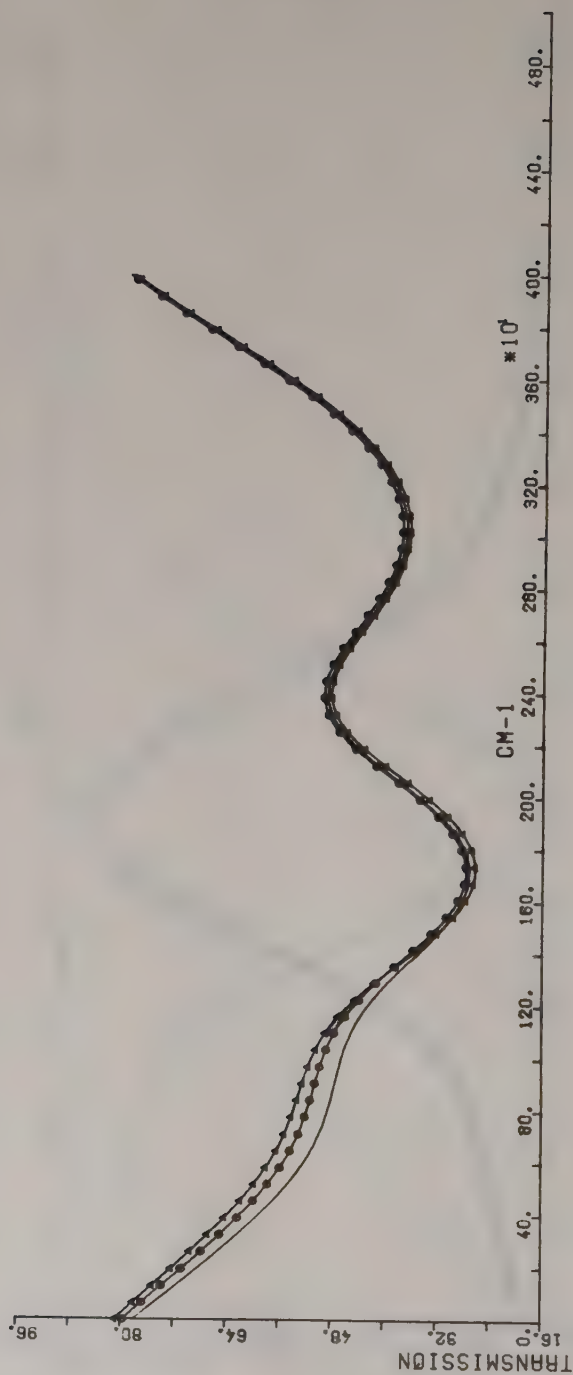


BILD A6

- 10N 5MUE 2903RD 7.50E6V/CM
- ▲ 10N 5MUE 0856RD 7.50E7V/CM

10N 5MUE 3630RD 2.50E6V/CM

- 107 -

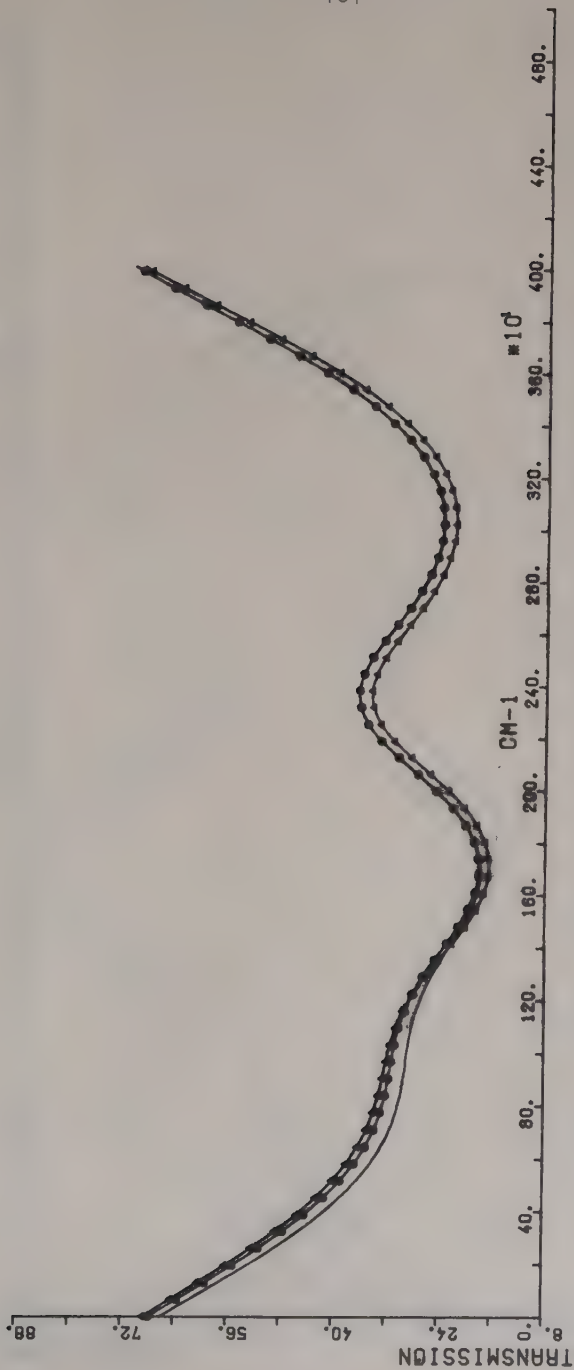
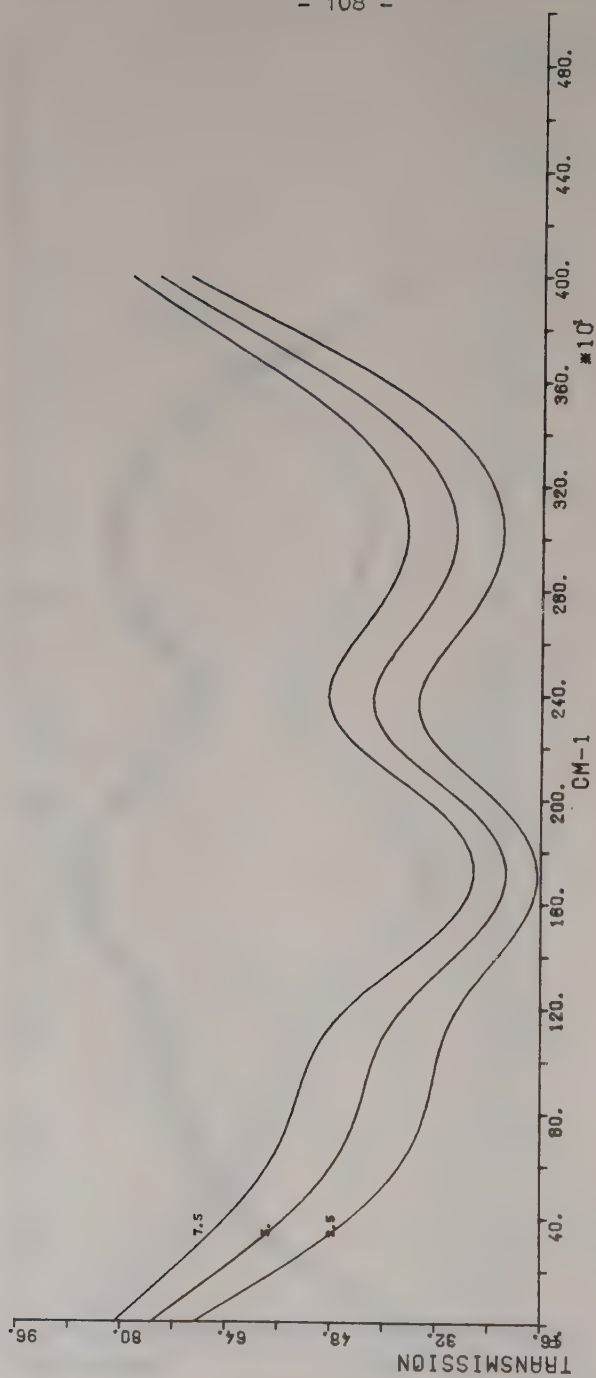


BILD A7

- 10N 5MUE 2800RD 2.50E6V/CM
- △ 10N 5MUE 0850RD 2.50E7V/CM

40MUE, 10NOR, 085GRDKELVIN



10MUE. 10N0R. 363GRDKELVIN

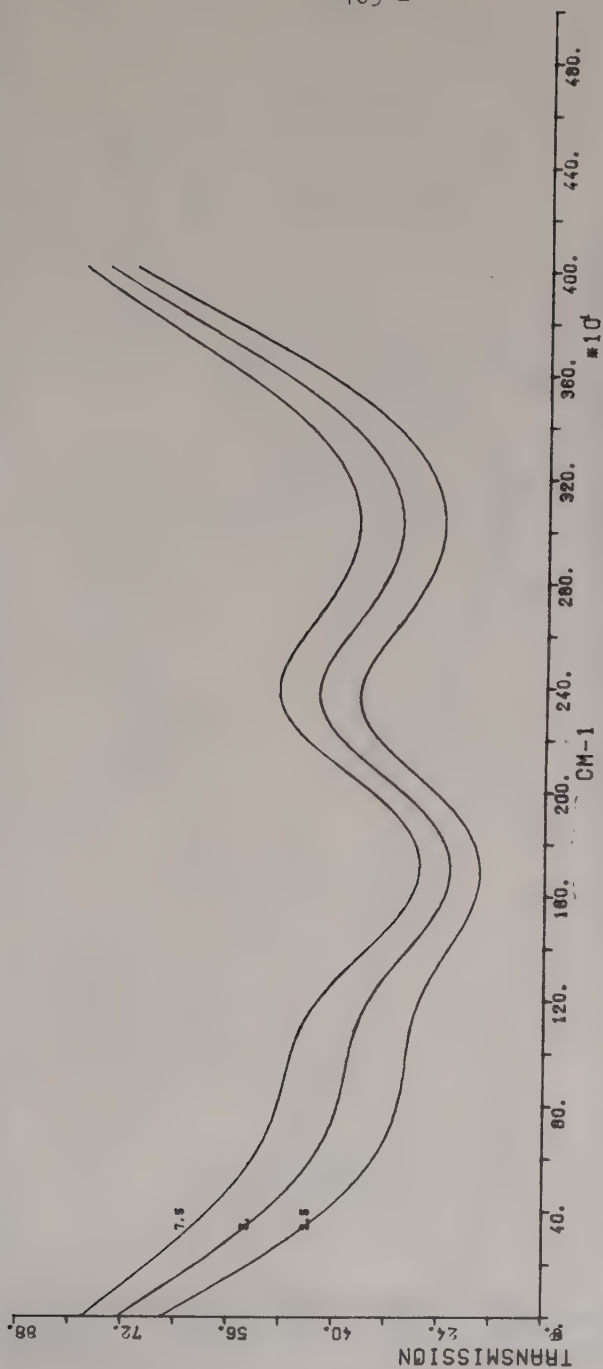
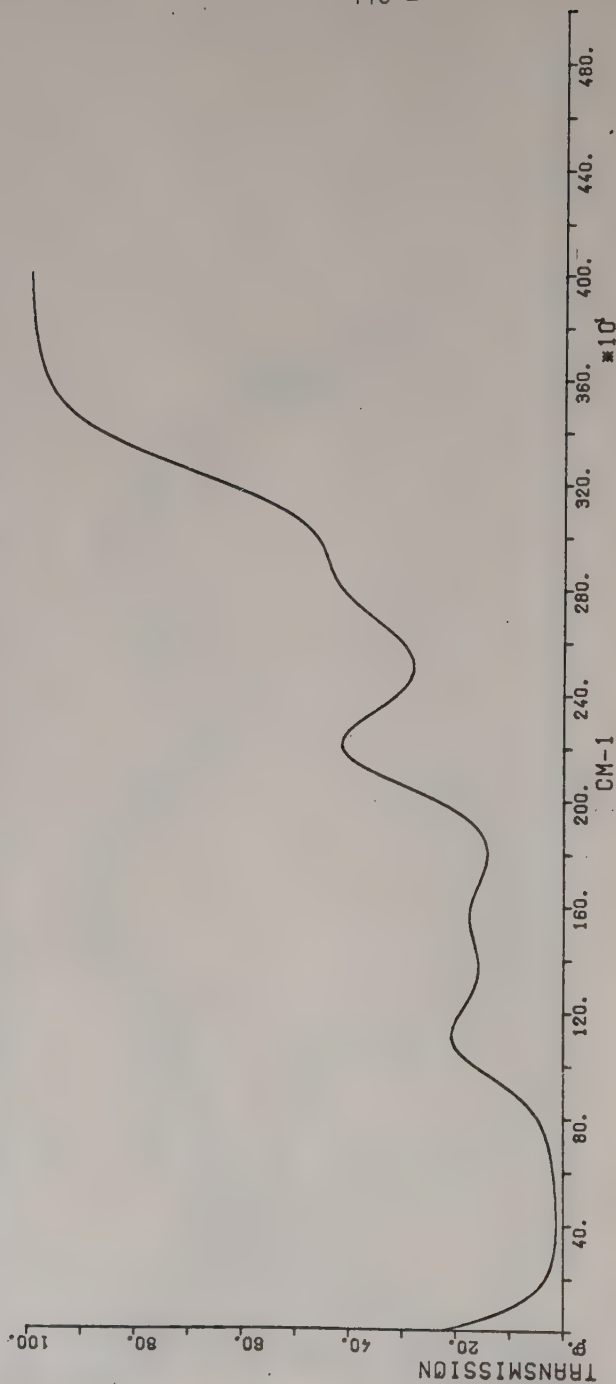


BILD A9

SMUE, 10N0R, 290GRD, G-GEMITTELT

ÜBER O-O ABSTÄNDE UND ORIENTIERUNGSFAKTOR G GEMITTELT



PROTON-DISPERSIONSWECHSELWIRKUNGS-SPEKTRUM

BILD A 10

BILD A 11:

— 55 NORMAL WASSER 10 μ
 -•- H_5O_2^+ 12 NORMAL 10 μ
 -▲- H_3O_2^- 12 NORMAL 10 μ

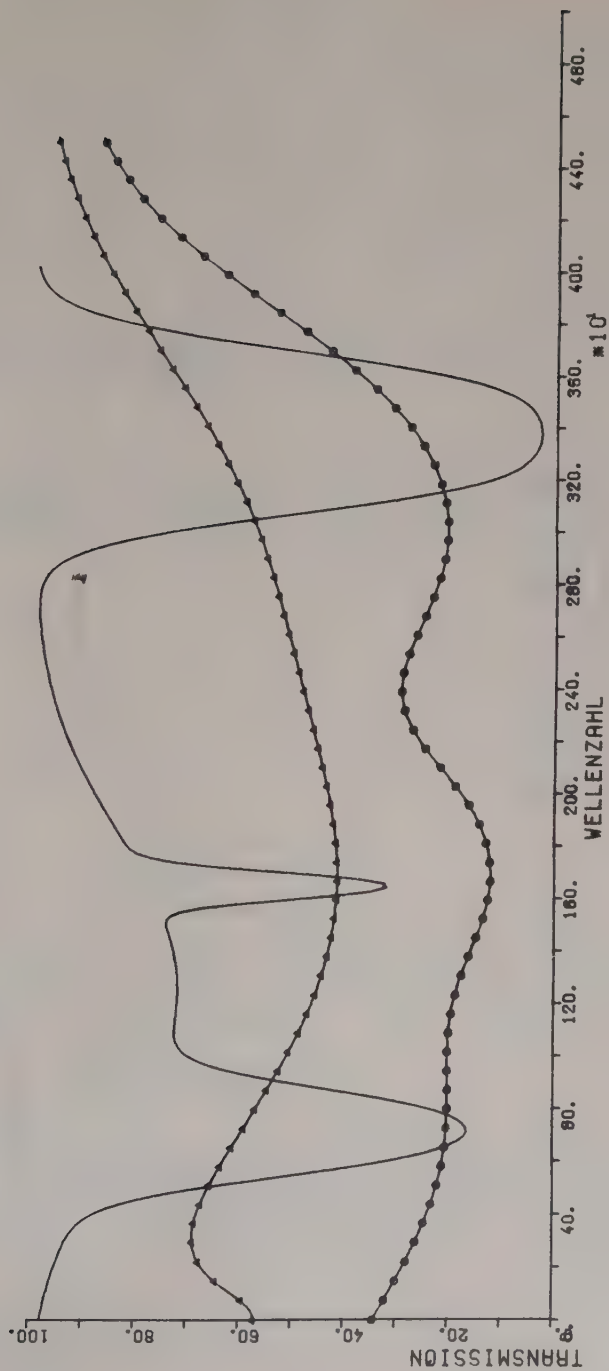
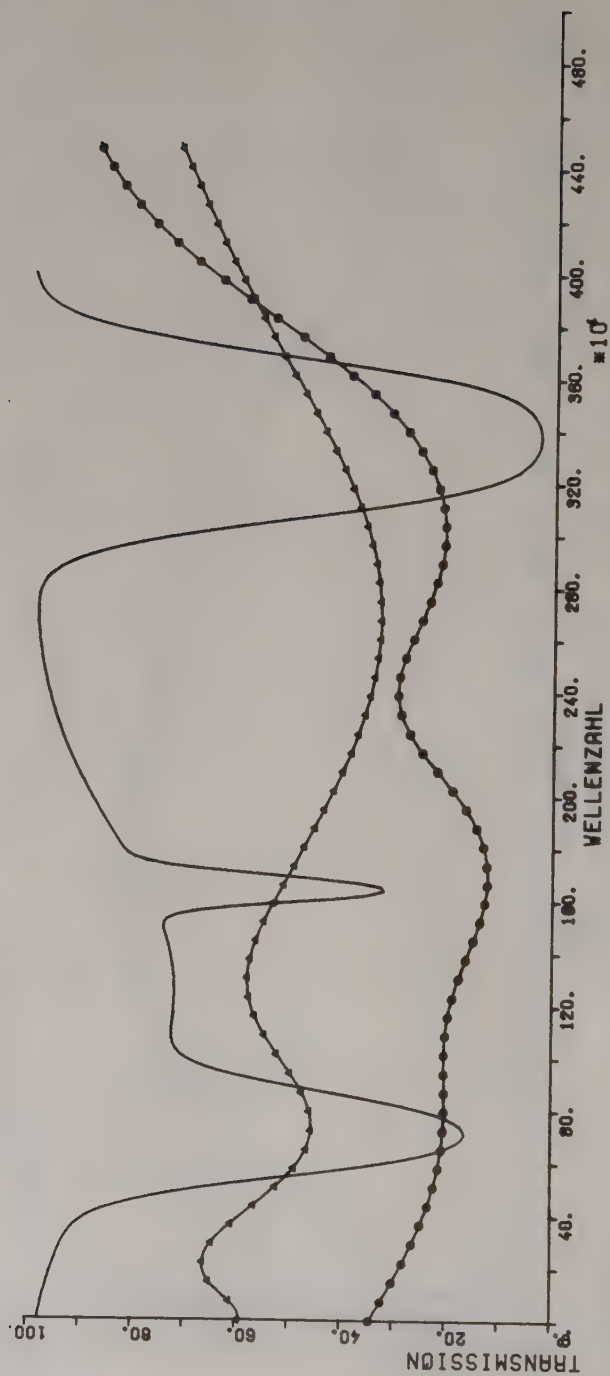


BILD A 12 :

— 55 NORMAL WASSER 10 μ
 —●— H_5O_2^+ 12 NORMAL 10 μ
 —▲— H_3O_2^- 12 NORMAL 10 μ



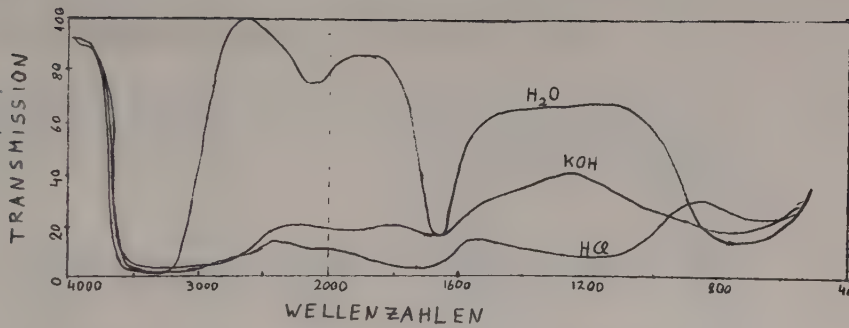


BILD A13: GEMESSENES TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON WASSER, 12 NORMALER SALZSÄURE UND 12 NORMALEM KALIUMHYDROXYD MIT EINER SCHICHTDICKE VON CA. 12 μ . (NACH D. SCHIÖBERG)

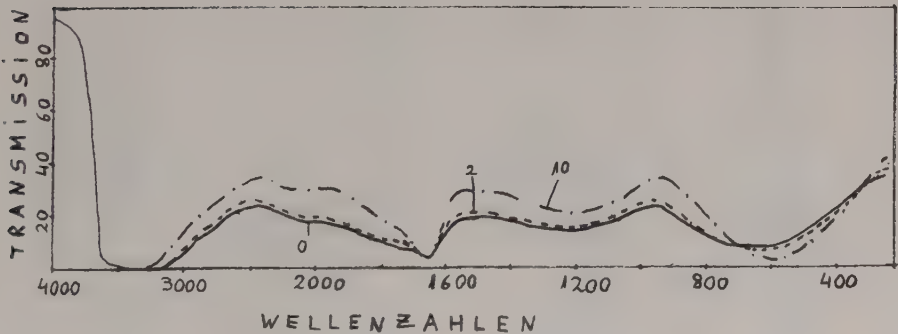


BILD A14: GEMESSENES TRANSMISSIONSSPEKTRUM VON 5 NORMALER SALZSÄURE BEI VERSCHIEDENEN MITTLEREN FELDSTÄRKEN, D.H. MIT EINEM ZUSATZ VON 0, 2, UND 10 MOLEN LITHIUMCHLORID. (NACH D. SCHIÖBERG)

Tabelle A1: Aufbau der Wellenfunktionen für H_3O_2^- (O-O Abst.=2.59

$$\psi = C \cdot \exp \left\{ -\eta \left[(X-X_0)^2 + (Y-Y_0)^2 + (Z-Z_0)^2 \right] \right\}$$

C:=Normierungsfaktor. X_0, Y_0, Z_0 und η sind in Atomaren Einheiten angegeben. H_3O_2^- soll in der XZ-Ebene liegen mit der Brückenbindung in Z Richtung.

X_0	Y_0	Z_0	η
0.0	0.0	-2.3622	0.852
0.0	0.0	-2.3622	8.174
0.0	0.0	-2.3622	33.934
0.0	0.0	-2.3622	166.472
0.0	0.0	-2.3622	1026.760
0.45	0.0	-2.3622	0.500
-0.45	0.0	-2.3622	0.500
0.35	0.0	-2.3622	1.000
-0.35	0.0	-2.3622	1.000
0.25	0.0	-2.3622	4.200
-0.25	0.0	-2.3622	4.200
0.0	-0.2	-2.3622	0.200
0.0	0.2	-2.3622	0.200
0.0	0.1	-2.3622	0.700
0.0	-0.1	-2.3622	0.700
0.0	0.08	-2.3622	3.000
0.0	-0.08	-2.3622	3.000
0.0	0.0	-1.9122	0.500
0.0	0.0	-2.8122	0.500
0.0	0.0	-2.0122	1.000
0.0	0.0	-2.7122	1.000
0.0	0.0	-2.1122	4.200
0.0	0.0	-2.6122	4.200
0.0	0.0	2.3622	0.852
0.0	0.0	2.3622	8.174
0.0	0.0	2.3622	33.934
0.0	0.0	2.3622	166.472

Tabelle A1 (Fortsetzung).

x_0	y_0	z_0	η
0.0	0.0	2.3622	1026.760
0.45	0.0	2.3622	0.500
-0.45	0.0	2.3622	0.500
0.35	0.0	2.3622	1.000
-0.35	0.0	2.3622	1.000
0.25	0.0	2.3622	4.200
-0.25	0.0	2.3622	4.200
0.0	0.2	2.3622	0.200
0.0	-0.2	2.3622	0.200
0.0	0.1	2.3622	0.700
0.0	-0.1	2.3622	0.700
0.0	0.08	2.3622	3.000
0.0	-0.08	2.3622	3.000
0.0	0.0	2.8122	0.500
0.0	0.0	1.9122	0.500
0.0	0.0	2.7122	1.000
0.0	0.0	2.0122	1.000
0.0	0.0	2.6122	4.200
0.0	0.0	2.1122	4.200
-1.8892	0.0	-2.9039	0.439
1.8892	0.0	2.9039	0.439
0.0	0.0	0.0	0.439

Tabelle A2: Werte der potentiellen Energie von H_2O_2^- in Abhängigkeit von der Auslenkung des Brückenprotons aus der Mittelpunktslage für die O-O Abstände 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 und 2.8 Å. Potentielle Energie und Protonauslenkung sind in Atomaren Einheiten angegeben.

O-O Abst.=2.3 Å = 4.347 AT.E

X	E_{pot}
0.0	-2.04572
0.0945	-2.04549
0.189	-2.04452
0.2835	-2.04202
0.378	-2.03669
0.4725	-2.02667
0.567	-2.00961
0.6615	-1.98260
0.756	-1.94222
0.8505	-1.88452
0.945	-1.80504
1.0395	-1.69877
1.134	-1.56019
1.2285	-1.38324
1.323	-1.16133

O-O Abst.=2.4 Å = 4.536 AT.E

X	E_{pot}
0.0	-2.04722
0.0945	-2.04734
0.189	-2.04744
0.2835	-2.04671
0.378	-2.04386
0.4725	-2.03704
0.567	-2.02387
0.6615	-2.00146
0.756	-1.96640
0.8505	-1.91473
0.945	-1.84199
1.0395	-1.74316
1.134	-1.61273
1.2285	-1.44464
1.323	-1.23230

O-O Abst.=2.5 Å = 4.725 AT.E

X	E_{pot}
0.0	-2.04144
0.0945	-2.04191
0.189	-2.04307
0.2835	-2.04412
0.378	-2.04374
0.4725	-2.04011
0.567	-2.03084
0.6651	-2.01304
0.756	-1.98330
0.8505	-1.93766
0.945	-1.87164

O-O Abst.=2.5 Å = 4.725 AT.E

X	E_{pot}
1.0395	-1.78026
1.134	-1.65798
1.2285	-1.49875
1.323	-1.29599

Tabelle A2 (Fortsetzung). Um die Absolutwerte von der potentiellen Energie zu erhalten, muß man zu den Werten in der Tabelle -148.012 AT.E hinzuaddieren.

O-O Abst.=2.6Å =4.914 AT.E

X	E _{pot}
0.0	-2.02836
0.0945	-2.02919
0.189	-2.03141
0.2835	-2.03423
0.378	-2.03634
0.4725	-2.03590
0.567	-2.03053
0.6615	-2.01734
0.756	-1.99291
0.8505	-1.95329
0.945	-1.89401
1.0395	-1.81007
1.134	-1.69594
1.2285	-1.54557
1.323	-1.35238

O-O Abst.=2.7Å =5.103 AT.E

X	E _{pot}
0.0	-2.00800
0.0945	-2.00918
0.189	-2.01247
0.2835	-2.01706
0.378	-2.02165
0.4725	-2.02439
0.567	-2.02292
0.6615	-2.01434
0.756	-1.99523
0.8505	-1.96194
0.945	-1.90910
1.0395	-1.86260
1.134	-1.69662
1.2285	-1.59511
1.323	-1.39149

O-O Abst.=2.8Å =5.292 AT.E

X	E _{pot}
0.0	-1.98035
0.0945	-1.98189
0.189	-1.98623
0.2835	-1.99260
0.378	-1.99967
0.4725	-2.00561

O-O Abst.=2.8Å =5.292 AT.E

X	E _{pot}
0.567	-2.00803
0.6615	-2.00406
0.756	-1.99027
0.8505	-1.96270
0.945	-1.91689

LITERATUR

- 1) G. ZUNDEL, 'Hydration and Intermolecular Interaction'. Academic Press, New York (1969)
- 2) D. SCHIÖBERG, Dissertation, Universität München (1975)
- 3) D. SCHIÖBERG, Diplomarbeit, Universität München (1971)
- 4) G. ZUNDEL, Allgemeine und Praktische Chemie, Wien 21, 329 (1970)
- 5) E.G. WEIDEMANN and G. ZUNDEL, Zeitschrift für Naturforschung, Band 25a, Heft 5 (1970)
- 6) R. JANOSCHEK, E.G. WEIDEMANN, H. PFEIFFER and G. ZUNDEL, Journal of the American Chemical Society 94, 2387 (1972)
- 7) E.G. WEIDEMANN und G. ZUNDEL, Zeitschrift für Physik 198, 288 (1967)
- 8) R. JANOSCHEK, E.G. WEIDEMANN and G. ZUNDEL, Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction II, 69, 505 (1973)
- 9) F. KREMER, Diplomarbeit, Universität München (1973)
- 10) W.P. KRAEMER and G.H.F. DIERCKSEN, Theoret. chim. Acta 23, 398 (1972)
- 11) M.D. NEWTON and S. EHRENSON, Journal of the American Chemical Society 93, 4971 (1971)
- 12) L.I. SCHIFF, 'Quantum Mechanics', McGraw Hill, New York (1955)
- 13) D.I. BLOCHINZEW, 'Grundlagen der Quantenmechanik'. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1958)
- 14) A.D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. A 248, 169 (1958)
- 14a) M. MATTHIES, Dissertation, Universität München (1975)

- 15) A.D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. A 255, 32 (1960)
- 15a) DE PAZ, S. EHRENSON and L. FRIEDMAN, Journal of Chem. Phys. 52, 3362 (1970)
- 16) A.D. BUCKINGHAM, The Faraday Society and Contributors 26, 753 (1960)
- 16a) A.H. NARTEN, Proc. of the International Symposium on the Structure of Water and Aqueous Solutions, July 19 - 28 (1973), Marburg, Germany
- 17) E.G. WEIDEMANN, persönliche Mitteilung (1974)
- 18) H.J. SEEBRUNNER, Diplomarbeit, Universität München (1975)
- 19) G. ZUNDEL, persönliche Mitteilung (1971)
- 20) A. DALGARNO, 'Quantum Theory', Vol. 1, Academic Press, New York (1961)
- 20a) G. ZUNDEL and H. METZGER, Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) 235, 333 (1969)
- 21) P. GOSAR, Nuovo Cimento 30, 931 (1963)
- 22) J.K. FANG, K. GODZIK and G.L. HOFACKER, Berichte der Bunsengesellschaft, Band 77, Nr. 10/11 (1973)
- 23) C. KITTEL, 'Introduction to Solid State Physics', John Wiley & Sons, New York (1966)
- 23a) R.W. POHL, 'Elektrizitätslehre', Springer Verlag, Berlin (1955)
- 24) R.C. WEAST, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 49th Edition (1968/1969)
- 25) E.G. WEIDEMANN and G. ZUNDEL, Zeitschrift für Naturforschung 28a, Heft 2, 236 (1973)

- 26) N.Q. CHAKO, Journal of Chem. Phys. 2, 644 (1934)
- 27) J. van KRANENDONK, Physica 23, 825 (1957)
- 28) J.B. HASTED, 'Aqueous Dielectrics' Chapman and Hall, London (1973)
- 29) C.P. SMYTH, 'Dielectric Behaviour and Structure', McGraw Hill, New York (1955)
- 30) S.K. GARG and C.P. SMYTH, Journal of Chem. Phys. 43, 2959 (1965)
- 31) C.H. COLLIE, J.B. HASTED and D.M. RISTON, Proc. Phys. Soc. 60, 145 (1948)
- 32) E.H. GRANT, T.J. BUCHANAN and H.F. COOK, Journal of Chem. Phys. 26, 156 (1957)
- 33) R.W. RAMPOLLA, R.C. MILLER and C.P. SMYTH, Journal of Chem. Phys. 30, 566 (1959)
- 34) J.G. KIRKWOOD, Journal of Chem. Phys. 7, 911 (1939)
- 35) T. DI PAOLO, C. BOURDÉRON and C. SANDORFY, Canadian Journal of Chemistry 50, 3161 (1972)
- 36) W. SESSLER and G. ZUNDEL, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 79, 180 (1972)
- 37) H. NOLLER and B. MAYERBÖCK, Surface Science 33, 82 (1972)

Herrn Priv. Doz. Dr. E.G. WEIDEMANN danke ich für seine ständige Betreuung und Anregung zu dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. F. BOPP danke ich für die Aufnahme in sein Institut und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Herrn Prof. Dr. G. ZUNDEL sei für seine beratenden Gespräche und sein Interesse an dieser Arbeit gedankt. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Benutzungserlaubnis der Rechenmaschine TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums.

Ferner sei den Herren Dipl. Phys. F. KREMER, Dr. D. SCHIÖBERG und H.J. SEEBRUNNER für zahlreiche anregende Gespräche gedankt.

LEBENS LAUF

Als zweites Kind des Diplomingenieurs Siegfried Hayd und dessen Ehefrau Ruth, geborene Witting, wurde ich, Axel Hayd, am 19. August 1945 in Düns/Österreich geboren. Ich wuchs in Esslingen auf und wanderte im 6. Lebensjahr mit meinen Eltern nach Buenos Aires/Argentinien aus. Dort besuchte ich von 1952 an die Escuela del Norte, die ich im November 1963 mit dem argentinischen und im Dezember 1964 mit dem deutschen Abitur abschloß.

Bei der Firma J. Eberspächer, Esslingen, begann ich mein Industriepraktikum für Physik, das ich nach zwei Monaten bei Rolls Royce Ltd. in Derby/England fortsetzte und nach 6 Monaten beendete.

Im Wintersemester 1965/66 begann ich an der Universität zu Stuttgart das Physikstudium, das ich im Sommersemester 1968 an der Universität in München fortsetzte und im Oktober 1971 mit der Diplom-Hauptprüfung abschloß. Die experimentelle Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Bolle hatte das Thema: 'Anpassung von Bandenmodellen an gemessene Werte der CO_2 Transmission in der $15\mu\text{m}$ Bande'.

Im Wintersemester 1971/72 begann ich unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. E.G. Weidemann die Untersuchungen zur vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl Prof. Dr. F. Bopp der Sektion Physik.

